Dampfdruckmessungen an den Fluoriden des Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al und Pb

---

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Werner Olbrich
aus Festenberg

Berichter:
Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Ruff

Mitberichter:
Prof. Dr. phil. Eucken

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1928

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1929

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Ausgangsmaterialien 1

Verfahren 3

Diagrammauswertung 4

1. Bisherige Mängel 4

2. Verbesserung der graphischen Darstellung und Auswertung . . . 7

3. Besonderes Verfahren bei niedrigen Drucken 9

Die einzelnen Bestimmungen 13

Rechnerische Auswertung 28

Ergänzungen zu den Betrachtungen „über die Flüchtigkeit“ 37

Zusammenfassung 40

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545807_0099

Einleitung.

Seit mehreren Jahren werden im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau „Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen" ausgeführt. Die Arbeit ist eine weitere aus diesem Gebiet und reiht sich den Dampfdruckbestimmungen an den Alkalifluoriden[1]) an. Sie stützt sich auf die dort gemachten Erfahrungen und Errungenschaften. Zu letzteren zählt vornehmlich die Feststellung der richtigen Tiegelgröße und des einzig möglichen Tiegelmaterials, nämlich des Iridiums. Jedoch erforderte die verhältnismäßig niedrige Schmelz- und Kohlungstemperatur des Iridiums, besonders bei den Messungen an Erdalkalifluoriden bei sehr niedrigen Drucken zu arbeiten. In deren Gebiet traten aber bei der Auswertung nach dem bisherigen graphischen Verfahren solche Unsicherheiten und Schwierigkeiten auf, daß aus dem Suchen nach Abhilfe eine Vervollkommnung der graphischen Darstellung und Auswertung hervorging. Über diese wird in der Arbeit berichtet. Sie darf als weiteres, brauchbares Hilfsmittel für die „Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen" eingereiht werden.

Ausgangsmaterialien.

Große Sorgfalt wurde der Herstellung der zu untersuchenden Salze gewidmet. Allein das CaF_2 konnte in „chemisch reiner" Form käuflich bezogen werden. Zur Herstellung der übrigen Salze wurden nur „chemisch reine" Ausgangsmaterialien benutzt; bei allen wurde mit 40%iger „chemisch reiner" Flußsäure von Kahlbaum gearbeitet.

PbF_2: Zunächst wurde PbF_2 nach O. Ruff[2]) hergestellt: „chemisch reines" $PbCO_3$ wurde in kleinen Anteilen in überschüssige Flußsäure in einer Platinschale eingetragen. Es wurde bis zur Be-

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **123** (1922), 83; O. Ruff, G. Schmidt und S. Mugdan.

[2]) Ruff, Chemie des Fluors, Verlag Julius Springer, Berlin 1920, S. 33.

endigung der CO_2-Entwickelung nötigenfalls unter Nachfüllen von Flußsäure auf einer elektrischen Heizplatte gelinde erwärmt. Nach dem Absetzenlassen und Abgießen der überstehenden Säurelösung wurde auf der Heizplatte zur Trockne eingedampft und eine Probe des Salzes nochmals sorgfältig auf Karbonat geprüft. Das trockene Salz wurde zur Zerstörung des Bleifluoridfluorhydrates und Überführen in die kristalline Form in einem offenen Platintiegel rasch geschmolzen. Dieser wurde zu dem Zweck mit seinem Inhalt in einen bereits glühenden elektrischen Widerstandsofen eingesetzt und kurz nach dem Schmelzen des Salzes herausgehoben und über P_2O_5 aufbewahrt. Das auf diese Weise erhaltene kristallisierte Produkt sah rein weiß aus und zeigte keine Spur von Zersetzung, die sich sonst sofort durch Farbänderung kundgab.

In analoger Weise wurden die Fluoride von Strontium, Barium und Magnesium erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß das folgende Erhitzen zum sicheren Schutz gegen jede Feuchtigkeit unter Einleiten eines über P_2O_5 getrockneten indifferenten Gasstromes erfolgte. Zu diesem Zwecke wurde der Platintiegel durch Asbest isoliert in eine Kupferhülse gebracht. Diese hatte Vorrichtungen zum Ein- und Austritt des Gasstromes und wurde im elektrischen Ofen erhitzt. Das AlF_3 wurde analog aus „chemisch reinem" $Al(OH)_3$ dargestellt und das auf der Heizplatte getrocknete Produkt in einem Platinrohr unter Durchleiten eines über P_2O_5 getrockneten indifferenten Gasstromes im elektrischen Ofen der Sublimation unterworfen[3]).

ZnF_2 wurde nach einer Spezialvorschrift von O. Ruff[4]) wie folgt dargestellt: $ZnCO_3$ wurde in kleinen Anteilen in einen Überschuß von heißer Flußsäure in einer Platinschale eingetragen. Das Karbonat löste sich anfangs darin auf und veranlaßte dann die Ausscheidung des Zinkfluorids in Form weißer Kriställchen. Ohne diese abzufiltrieren, wurde die Lösung auf der elektrischen Heizplatte eingedampft. Abkühlen der Lösung wurde peinlichst vermieden, da in diesem Falle das Fluorid nicht wasserfrei kristallisiert. Der Rückstand wurde in einem Platintiegel, der durch Asbest isoliert in einer Kupferhülse stand, in einem senkrechten elektrischen Widerstandsofen bei 300° C 2 Stunden getrocknet. Um jede Feuchtigkeit fernzuhalten, wurde in die Kupferhülse ein über P_2O_5 getrockneter indifferenter Gasstrom eingeleitet. Das völlig trockene Produkt wurde geschmolzen und über P_2O_5 aufbewahrt.

---

[3]) Deville verwandte an Stelle des Platinrohres ein solches aus Kohle und erhielt ebenfalls ein chemisch reines Produkt.

[4]) Chemie des Fluors.

CdF_2 wurde nach E. Petersen[5]) wasserfrei und rein erhalten: Mit großem Überschuß an Flußsäure wurde eine Lösung von $CdCO_3$ in dieser Säure erhalten. Bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade setzte sich schon bei 25—30° C Cadmiumfluorid als feinkörniger Niederschlag ab. Einfaches Eindampfen der Lösung zur Trockne war hier nicht möglich, da CdF_2 beim Eindampfen seiner Lösungen Flußsäure abgibt und basisches Salz zurückläßt[6]). Es wurde daher vom Niederschlag abgegossen, dieser mit Filtrierpapier vorgetrocknet und im Vakuum über P_2O_5 bei ganz allmählicher Wärmezufuhr in ca. 20 Stunden vollständig getrocknet. Daß hierbei keine Abgabe von HF erfolgte, wurde einwandfrei durch Arbeiten in Glasapparaten festgestellt. Das Salz wurde sodann mit derselben Vorsicht in einem indifferenten Gasstrome geschmolzen, wie oben erwähnt. Kurz vor der Verwendung wurden die Salze rasch in einem Stahlmörser gepulvert.

Verfahren.

Die Dampfdruckmessungen wurden nach dem dynamischen Verfahren von Ruff und Bergdahl[7]) und seinen Verbesserungen durch Ruff, Mugdan und Schmidt[8]) [9]) ausgeführt. Sein Prinzip ist, die zu untersuchende Substanz in einem Tiegelchen an einer Federwaage aufzuhängen und bei gleichmäßigem Temperaturanstieg zu erhitzen, bis das starke Nachgeben der Federwaage den Beginn des Siedens der Substanz verrät. Durch beliebige Einstellung des Druckes der den Tiegel umgebenden Ofenatmosphäre erhält man die Siedetemperaturen für verschiedene Drucke, d. h. die Dampfdrucke der Substanz für verschiedene Temperaturen. Hieraus ergibt sich die Dampfdruckkurve. Die Messungen wurden wie früher in einem elektrischen Kohlerohrwiderstandsofen vorgenommen. Als Ofenatmosphäre wurde Argon verwendet, weil Stickstoff bei hoher Temperatur CN bildet, also kohlt. Das Gas wurde über P_2O_5 getrocknet und der Ofen jedesmal vor weiteren Versuchen ausgeglüht, wenn er längere Zeit hatte offenstehen müssen, um auf diese Weise im Ofeninneren stets eine trockene Atmosphäre aufrechtzuerhalten und einer Zersetzung der Fluoride durch H_2O-Dampf vorzubeugen. Die Temperatur wurde durch ein Wannerpyrometer gemessen, das bis 1450° C mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes

---

[5]) Z. f. phys. Ch. **4** (1889), 394.
[6]) Chemie d. Fluors S. 123.
[7]) Ruff und Bergdahl, Z. f. anorg. Ch. **106** (1919), 76.
[8]) Ruff und Mugdan, Z. f. anorg. Ch. **117** (1921), 147.
[9]) Ruff, Schmidt und Mugdan, Z. f. anorg. Ch. **123** (1922), 83.

und bei 2050° C mit dem Schmelzpunkt von Aluminiumoxyd geeicht worden war. Der das Fluorid bergende Iridiumtiegel befand sich in einem Graphittiegel mit aufschraubbarem Deckel, in den 2 Abzugslöcher für den Dampf des erhitzten Salzes von je 1 mm Durchmesser eingebohrt waren. Der Deckel erhielt über der Schmelze eine an Salzdampf stets gesättigte Atmosphäre aufrecht. Ohne ihn konnte die den Tiegel umgebende Ofenatmosphäre in größeren Mengen in diesen eindringen und den Salzdampf über der Schmelze hinwegspülen. In diesem Falle wäre zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes eine dauernde Nachlieferung des weggespülten Salzdampfes aus der Schmelze erforderlich gewesen. Es wäre somit vor Erreichung der Siedetemperatur eine unnötig schnelle Verdampfung erfolgt, die das Eintreten des Siedens hätte weniger deutlich erkennen lassen. Der Tiegel hing an einem in seinem Deckel eingeschraubten Kohlestab; dieser setzte sich in einem Wolfram- und schließlich in einem Eisendraht fort, der an der Federwaage aus Stahl befestigt war. Bei jedem Versuch wurden alle halben Minuten die Beobachtungen an Federwaage, Pyrometer, Manometer und Amperemeter, das die jeweilige Belastung des Ofens anzeigte, aufgezeichnet. Wie bei den früheren Arbeiten wurde das Salz im Tiegelchen bei allmählich und möglichst regelmäßig ansteigender Temperatur zur Verdampfung gebracht. Diese gleichmäßige Temperaturerhöhung wurde durch eine ebensolche Steigerung des Heizstromes erstrebt. Sie sollte durch das Ausfließen eines flüssigen Widerstandes[10]) erreicht werden. Mit sinkender Flüssigkeitssäule nahm der Widerstand ab.

Diagrammauswertung.

1. Bisherige Mängel.

Der Gewichtsverlust im Tiegelchen wurde in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Mittels dieses Gewichts-Temperaturdiagramms wurde zunächst die Siedetemperatur in der bisher üblichen Weise festgestellt. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Ergebnisse der Temperaturablesung oft große Unregelmäßigkeiten aufwiesen, welche die Auswertung der entsprechenden Diagramme sehr erschwerten. Die Ablesungen an der Skala der Federwaage wurden nur durch mitunter auftretende Schwingungen beim Sieden der Substanz wenig beeinträchtigt. Die Unregelmäßigkeiten der Temperaturablesung haben verschiedene Ursachen. Schon früher[11]) besprochen wurden die dadurch

[10]) Ruff und Bergdahl, Z. f. anorg. Ch. **106** (1919), 76.
[11]) O. Ruff und S. Mugdan, Z. f. anorg. Ch. **117** (1921), 152.

hervorgerufenen Störungen, daß die spezifisch schweren Salzdämpfe über den Tiegel herabrieselten und so sein direktes Anvisieren störten oder sich gar in das Schauloch hineinzogen. Auch war die durch das Ausfließenlassen des flüssigen Widerstandes angestrebte Regelmäßigkeit der Temperatursteigerung nicht immer im gewünschten Maße zu erreichen. Bei gleichmäßigem Ausfließen würde die Zunahme der elektrischen Stromstärke nach dem Ohmschen Gesetz eine immer schneller werdende Steigerung erfahren, wie ein einfaches Zahlenbeispiel zeigt: Beträgt die Spannung 20 Volt, der Flüssigkeitswiderstand 10 Ohm und seine Verringerung in gleichen Zeiten je 1 Ohm, so ergeben sich die Zahlen der Tabelle 1.

Tabelle 1.

Zeitabschnitt	Stromstärke	Differenz 1	Differenz 2
1	2,0		
		0,22	
2	2,22		0,06
		0,28	
3	2,50		0,08
		0,36	
4	2,86		0,11
		0,47	
5	3,33		0,20
		0,67	
6	4,00		

Die zweite Tabellenspalte zeigt die Zunahme der Stromstärke, die dritte die Steigerung dieser Zunahme und die vierte die dauernde Vergrößerung dieser Steigerung.

Die mit größer werdender Stromstärke zunehmende Erwärmung der Leitflüssigkeit wirkte zwar wenig, aber wiederum steigernd auf die Zunahme der Stromstärke. Einen entgegengesetzten, aber nicht ausgleichenden Einfluß übte die Abnahme der Ausflußgeschwindigkeit mit kleiner werdender Flüssigkeitssäule auf die Steigerung der Stromstärke aus. Ferner änderte sich die Wirkung des Flüssigkeitswiderstandes mit der Höhe der angewandten Stromstärke; denn diese war abhängig von der Gesamtheit der eingeschalteten Widerstände. Je kleiner aber dieser Gesamtwiderstand war, um so größer war der Anteil, den der Flüssigkeitswiderstand an ihm hatte und daher auch um so stärker seine Wirkung. Aus diesen Gründen mußte die Ausflußgeschwindigkeit von Fall zu Fall reguliert werden.

Um den Widerstand nicht vor Beendigung des Versuches zu erschöpfen, wurde er erst kurz vor Siedebeginn in Tätigkeit gesetzt. Infolgedessen fiel das Nachregulieren der nicht von Anfang an richtig ge-

troffenen Ausflußgeschwindigkeit leicht in die Zeit der wichtigen Versuchsbeobachtungen. Dies war auch dann der Fall, wenn mitunter, zumal bei hoher Stromstärke, die Temperatursteigerung zunächst mäßig, zuletzt aber zu schnell erfolgte, um nicht reguliert werden zu müssen. Indessen hatte an diesem ungleichmäßigen Temperaturanstieg gerade bei hoher Stromstärke das Graphitrohr des Ofens selbst einen wesentlichen, wenn nicht den Hauptanteil. Graphit leitet nämlich mit zunehmender Temperatur den elektrischen Strom besser, was bei hohen Temperaturen nach obigem sehr störend ins Gewicht fiel.

Selbst wenn also der flüssige Widerstand Ideales leistete, wäre die Störung nicht beseitigt. Vollständige Abhilfe dürfte nur so möglich sein, daß eigens für diesen Zweck ein Helfer da wäre, der während des ganzen Versuches die Stromsteigerung nach dem Amperemeter am Drehwiderstande gleichmäßig bewirkte.

Da bisher ohne diese Hilfskraft gearbeitet wurde, gelang es nicht immer bei der kurzen Zeit, die während des Versuches zum Nachregulieren erübrigt werden konnte, die Regelmäßigkeit der Temperatursteigerung wie erwünscht zu erreichen. Die zwischen den einzelnen Ablesungen verbleibende Zeit reichte oft gerade zur Einstellung des Pyrometers aus. Die verschiedenen Beobachtungen mußten sämtlich in den kurzen Zwischenräumen von je 30 Sekunden gemacht werden, weil die Verdampfung der Salze zu unruhig und schnell vor sich ging im Gegensatz zur Verdampfung der Metalle. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich darin, daß die Salze die Tiegelwandung viel stärker als die Metalle benetzen und dadurch eine viel größere Heizfläche bieten [12]).

Außerdem litt die Temperaturablesung wenigstens am Anfang und Ende der Versuche darunter, daß das Tiegelchen immer nur in einem beschränkten Zeitintervall genau vor dem Schauloch hing und mit dem Pyrometer direkt anvisiert werden konnte. Die Gewichtsabnahme war so stark — anderenfalls wurden die Kurven zu undeutlich —, daß das Tiegelchen zu Beginn des Versuches nur mit seinem oberen, zum Schluß nur mit dem unteren Teile in das Schauloch hineinragte; zudem erwärmte sich der obere Teil, über den der Graphitdeckel fast 1 cm weit übergriff, nicht so schnell wie der übrige Tiegel. Dazu kamen noch die Meßungenauigkeiten, die das Arbeiten mit dem Pyrometer an sich mit sich bringt.

Die Folge aller dieser Störungen war, daß die Gewichts-Temperaturkurve oft ein unregelmäßiges, schwer auszuwertendes Bild ergab, und zwar besonders dann, wenn die Substanz ein niedriges Molekulargewicht besaß und bei niedrigen Drucken gearbeitet wurde. Diese

---

[12]) O. Ruff und S. Mugdan, Z. f. anorg. Chem. **117** (1921), 155.

genannten Mängel fielen um so mehr ins Gewicht, als die Salze im Gegensatz zu Metallen, wie bereits oben erwähnt, eine sehr unruhige und schnelle Verdampfung zeigten.

2. Verbesserung der graphischen Darstellung und Auswertung.

Das Bestreben, dennoch ein klares Bild von dem Verdampfungsvorgang zu gewinnen, führte zu einer Vervollkommnung der graphischen Darstellung und Auswertung.

Um den Beginn des Siedens ungestört durch die Unregelmäßigkeiten der Temperaturbeobachtung zu erkennen, wurde letztere erst nach Feststellung des Siedebeginns zur Ermittlung der Temperatur herangezogen. Zunächst wurde vielmehr durch ein Gewichts-Zeit-Diagramm festgestellt, wie sich durch die fortschreitende Verdampfung die Gewichtsverluste an Substanz in gleichen Zeiten ändern. Aus der Größe dieser Änderung ging der Siedebeginn deutlich hervor. Um den Verlauf der Verdampfung zu verfolgen, war also eine Gewichts-Zeitkurve das exakteste Mittel. Hatte sie den Siedebeginn angezeigt, so wurde auf der Gewichts-Temperaturkurve die zugehörige Temperatur festgestellt. Zu diesem Zweck wurden beide Kurven einander möglichst angeglichen und die Gewichts-Zeitkurve in die Gewichts-Temperaturkurve wie folgt eingepaßt:

Die auf der Abszisse in mm gemessene Strecke zwischen der ersten und letzten Temperaturablesung wurde durch die Anzahl der Ablesungen weniger einer in eine entsprechende Anzahl gleicher Teile geteilt; d. h. es wurde ebenfalls auf der Abszisse die Ablesungszeit aufgetragen. Die jetzt gezeichnete Gewichts-Zeitkurve fällt also in ihrem Anfangs- und Endpunkt mit der Gewichts-Temperaturkurve zusammen und hat mit ihr die Ordinatenwerte gemeinsam (Fig. 1). Die kleine Differenz an den Kurvenendpunkten erklärt sich dadurch, daß bei der Berechnung der Zeitabschnitte auf halbe mm abgerundet wurde.

Die sehr regelmäßig verlaufende Gewichts-Zeitkurve gestattete, bei Drucken über etwa 200 mm meistens ohne Mühe den Zeitpunkt des Siedens — kurz Siedepunkt genannt — zu ermitteln. Entweder war der Anstieg der Kurve so deutlich, daß sich jede Extrapolation erübrigte oder aber diejenige von Ruff und Konschak[13]) zum Ziele führte. Nach dieser ist der Punkt als Siedepunkt anzusprechen, an dem der obere geradlinige Siedeast den unteren Kurventeil tangential berührt. Zu bemerken ist hierbei, daß der im Idealfall ganz geradlinige obere Kurvenast, der das Sieden kennzeichnet, oft als nicht so geradlinig anzusprechen

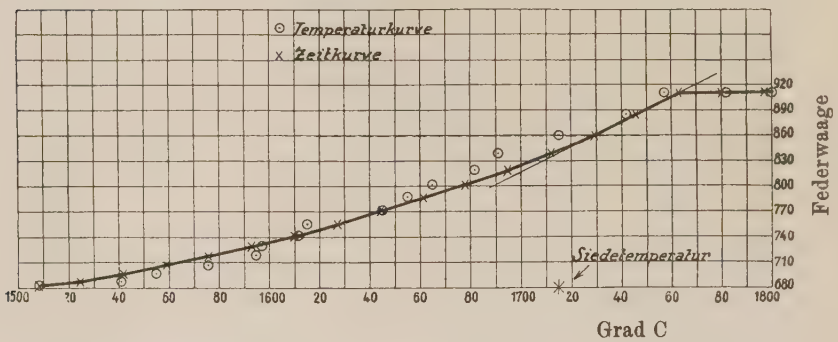
[13]) Ruff und M. Konschak, Z. f. Elektrochem. 32 (1926), 517.

ist. Der Grund hierfür ist die schnelle Steigerung der Siedegeschwindigkeit mit steigender Ofentemperatur, so daß die Kurve auch während des Siedens noch steiler wird.

Der Versuch, dies durch langsamere Temperatursteigerung zu verhindern, scheiterte daran, daß in diesem Falle die Deutlichkeit der Kurven sehr nachließ.

Zu dem auf der Gewichts-Zeitkurve ermittelten Siedepunkt wird die zugehörige Siedetemperatur auf der Gewichts-Temperaturkurve wie folgt festgestellt: Durch den Siedepunkt der Gewichts-Zeitkurve wird eine Parallele zur Abszisse gezogen. Diese schneidet die Gewichts-Temperaturkurve bei der zugehörigen Siedetemperatur, da beide Kurven dieselben Ordinatenwerte besitzen (Fig. 1).

Fig. 1. CdF_2 Druck 614,8 mm
aus Tabelle 7.



Die erste Figur dient nicht nur zur graphischen Erläuterung des oben beschriebenen Darstellungs- und Auswertungsverfahrens, sondern soll gleichzeitig ein Beispiel dafür geben, daß auch bei höheren Drucken die Gewichts-Zeitkurve im Verein mit der Gewichts-Temperaturkurve unentbehrlich sein kann. Die Figur stellt ein sehr schlecht auswertbares Diagramm dar. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß es hätte verworfen werden müssen, wenn nur die Gewichts-Temperaturkurve zur Verfügung gestanden hätte. Da aber auch hier das Ergebnis der Auswertung mit Hilfe der Doppelkurve in befriedigender Übereinstimmung mit der Liemptschen Extrapolation steht (Fig. 10), ist festzustellen, daß die Doppelkurve auch in diesem Falle noch eine richtige Auswertung ermöglicht hat.

3. Besonderes Verfahren bei niedrigen Drucken.

Die im Verhältnis zu den Siedetemperaturen der Erdalkalifluoride niedrige Kohlungstemperatur des Iridiums — bei 1900° C kohlt das Metall bereits erheblich — zwang zum Arbeiten bei sehr niedrigen Drucken bis etwa 3 mm hinab. Hier traten jedoch neue Schwierigkeiten in der Auswertung der Kurven auf. Zwar zeigte auch hier die Gewichts-Zeitkurve ein deutliches Bild von der fortschreitenden Verdampfung; aber es stellte sich heraus, daß die wie angegeben ermittelte Siedetemperatur erheblich zu hoch gefunden wurde. Diese Feststellung geschah auf graphischem Wege: Sämtliche an einem Salze angestellten Dampfdruckbestimmungen wurden in einem Diagramm vereinigt, indem die Werte für $\log \cdot p$ auf der Ordinate und die für $\frac{1}{T} \cdot 10^6$ auf der Abszisse aufgetragen wurden. T bedeutet die absolute Siedetemperatur bei dem Drucke p (Fig. 5—13).

Die in diesem Diagramm für Drucke über 200 mm Hg erhaltenen Kurvenpunkte wurden gemäß der Extrapolation nach van Liempt[14]) durch eine Gerade verbunden. Die für niedrigere Drucke gefundenen Kurvenpunkte entfernten sich von der Verlängerung dieser Geraden um so mehr, je niedriger der zugehörige Druck war.

Zwei Ursachen erklären diese Unstimmigkeit: Je niedriger der Druck ist, unter dem gearbeitet wird, um so geringer ist auch das Gewicht der beim Sieden verdampfenden Substanzmenge und folglich auch um so geringer die Wirkung auf die Federwaage. Die Auswirkung hiervon auf die graphische Darstellung ist die, daß die Gewichts-Zeitkurve die Erscheinung des Siedens durch einen um so flacheren Siedeast anzeigt, je niedriger der Druck ist, unter dem gearbeitet worden ist. Der weitere steilere Anstieg der Kurve, der bei höheren Drucken dem Siedeaste entspricht, wird hier nur hervorgerufen durch die infolge der stetig gesteigerten Ofentemperatur immer größer werdende Heftigkeit des Siedens. Dadurch also, daß dieser steile Anstieg fälschlich für den Siedeast gehalten wurde, war die Unstimmigkeit mit der Liemptschen Extrapolation erklärt. Der Siedepunkt war zu hoch gefunden worden und damit ebenso die Siedetemperatur; denn die zu diesem steilen Kurventeil der Gewichts-Zeitkurve auf der Gewichts-Temperaturkurve gefundene Temperatur war dadurch bedingt, daß die Außenwandung des Graphittiegels eine höhere Temperatur als die mit großer Heftig-

[14]) Z. f. anorg. Chem. **111** (1920), 280—288.

keit siedende Substanz im Iridiumtiegel annehmen konnte, zumal sie auch unter der direkten Einwirkung der Ofenhitze stand.

Die zweite Ursache zur Begründung obiger Unstimmigkeit ist folgende: Die Substanz wurde, wie erwähnt, in einem Tiegelchen mit aufgeschraubtem Deckel verdampft. In diesem Deckel befanden sich zwei Abzugslöscher für die Dämpfe der Substanz. Der Durchmesser jedes dieser Löscher betrug 1 mm, die Tiefe 4 mm, da die Wandstärke des Deckels 4 mm war.

An Hand eines Versuches wurde die Durchtrittsgeschwindigkeit der Dämpfe von siedendem CaF_2 durch die Löcher bei niedrigem Druck berechnet: Der Druck der Ofenatmosphäre betrug 7,4 mm, die Temperatur 1920° C und der innerhalb von 30 Sekunden im Tiegelchen eingetretene, durch die Federwaage angezeigte Substanzverlust 0,1024 g CaF_2. Aus diesen Daten berechnete sich eine Durchtrittsgeschwindigkeit von 806,8 m/sec. Diese große Geschwindigkeit berechtigte die Vermutung, daß der Druckausgleich zwischen dem Tigelinneren und der Ofenatmosphäre kein vollständiger sei, sondern im Tiegel ein Überdruck herrsche.

Versuche, die mittels einer besonderen Apparatur unter möglichst genauer Nachahmung der vorliegenden Versuchsbedingungen, insbesondere unter Benutzung derselben Tiegel-, Deckel- und Lochmasse angestellt wurden, haben die Richtigkeit dieser Vermutung ergeben. Da diese Versuche jedoch noch nicht endgültig abgeschlossen sind, liegen die quantitativen Ergebnisse noch nicht genügend fest.

Indessen ist demnach aber zu berücksichtigen, daß die Substanz im Tiegelchen unter einem Druck verdampfte, der höher war, als derjenige der Ofenatmosphäre, der am Manometer abgelesen wurde. Diese Druckdifferenz übte naturgemäß einen um so größeren Einfluß aus, je geringer der Gesamtdruck war. Infolgedessen wurden bei Versuchen mit niederen Drucken Siedepunkt und Siedetemperatur im Verhältnis zu dem am Manometer abgelesenen Druck zu hoch gefunden.

Da dieser Versuchsfehler in demselben Sinne, wie der zuerst besprochene wirkt, ist die starke Abweichung der Versuchsergebnisse bei niederen Drucken von der Liemptschen Extrapolation erklärlich, falls die Auswertung der Diagramme nach den üblichen bei höheren Drucken angewandten Methoden erfolgt.

Zur nachträglichen Abhilfe der Unstimmigkeit gab es zwei Möglichkeiten. Entweder wurden die in den Versuchsbedingungen begründeten Abweichungen bei niederen Drucken experimentell quantitativ erfaßt und mittels der so erlangten Zahlen die Versuchsergebnisse umgerechnet, oder aber es wurde auf rein empirischem Wege eine Umrechnungsformel gesucht.

Da die entsprechenden experimentell quantitativen Arbeiten, wie oben erwähnt, noch nicht abgeschlossen waren, und sich überdies zunächst nur auf die Erfassung des zu zweit erwähnten Fehlers richteten, blieb nur die zweite Möglichkeit übrig.

Durch Probieren wurde eine einfache Formel gefunden, die auf rein empirischem Wege durch Abänderung der Diagrammauswertung in die Nähe der richtigen Ergebnisse führt.

Der Gedankengang bei der Aufstellung dieser Formel war folgender: Bei höheren Drucken bildete der geradlinige oder wenigstens annähernd geradlinige Siedeast im Verhältnis zu den anderen zwischen ihm und dem Anfangspunkt der Kurve gelegenen mehr oder weniger geradlinigen Kurventeilen bzw. Kurventangenten den maximalen Winkel mit der Abszisse. Sein tangentialer Berührungspunkt mit der Kurve gab den Siedepunkt an. Bei niedrigen Drucken mußte, wie oben ausgeführt, dieser wahre Siedeast bedeutend früher in der Kurve gesucht werden, so daß sein Winkel mit der Abszisse erheblich kleiner als der maximale sein mußte (Fig. 2, 3 u. 4).

Fig. 2. MgF_2 Druck 20,5 mm
aus Tabelle 2.

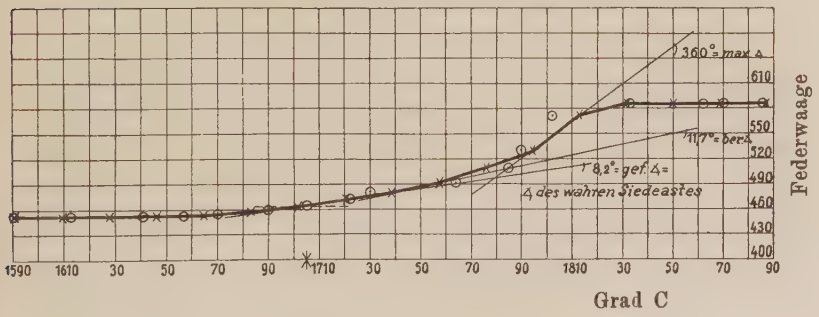


Fig. 3. MgF_2 43.0 mm Druck
aus Tabelle 2.

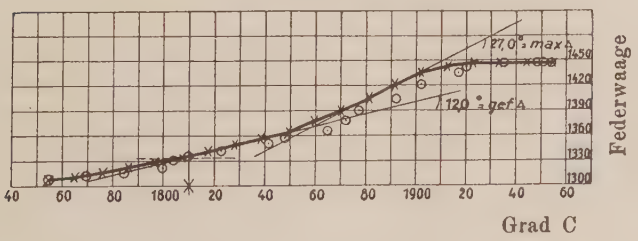
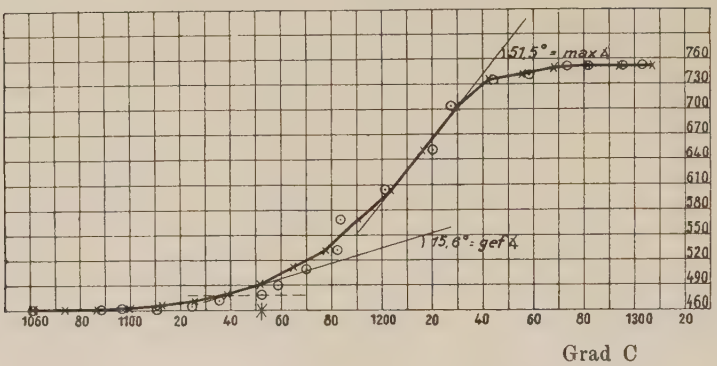


Fig. 4. ZnF_2 Druck 28,6 mm
aus Tabelle 6.



Aufgabe der Formel war es nun, die ungefähre Größe dieses Winkels festzustellen und dadurch die Erkennung des wahren Siedeastes in der Gewichts-Zeitkurve zu ermöglichen.

Es war vorteilhaft, besagten Winkel durch Verkleinerung des maximalen Winkels mittels eines geeigneten Faktors zu erhalten, da durch Einführung des maximalen Winkels die Formel eine gewisse Anpassungsfähigkeit an die Charakteristik der jeweiligen Kurve erlangte. Da die Abweichung vom richtigen Ergebnisse um so größer wurde, je kleiner der Druck war, für den die betreffende Kurve galt, so mußte die Verbesserung mit steigendem Drucke kleiner werden, folglich mußte auch die Verkleinerung des maximalen Winkels mit steigendem Drucke immer mehr abgeschwächt werden, um endlich bei einer oberen Druckgrenze gleich 0 zu werden. Daraus ergab sich, daß in dem zu suchenden Verkleinerungsfaktor der Druck in einer entsprechenden Form zahlenmäßig enthalten sein mußte. Durch Probieren wurde als günstigster Faktor $\frac{p}{14}$ gefunden, so daß die empirische Formel lautet:

$$\sphericalangle x = \frac{\text{max.}\sphericalangle \cdot p}{14}.$$

Dieses Probieren geschah folgendermaßen: Der Verkleinerungsfaktor des maximalen Winkels wurde so lange abgeändert, bis die Formel einen Winkel ergab, der in den meisten Fällen dem des wahren Siedeastes mit der Abszisse am nächsten kam. Als wahrer Siedeast wurde derjenige der Gewichts-Zeitkurve erkannt, der eine Siedetemperatur ergab, die zu einem Fixpunkt genügend nahe der oben erläuterten Liemptschen

Extrapolation führte. Es kamen zum Probieren nur diejenigen Fluorsalze in Betracht, an denen auch bei höheren Drucken Dampfdruckbestimmungen ausgeführt worden waren; denn die Liemptsche Gerade mußte bereits durch die bei diesen Drucken erhaltenen Fixpunkte festliegen, um für die Versuche mit der Formel als Richtschnur dienen zu können. Als Proben wurden die Bestimmungen am ZnF_2, CdF_2, AlF_3 und PbF_2 benutzt. Aus der Formel ergibt sich, daß bei dem Wert 196 mm für p der Faktor gleich 1 wird, also die normale Auswertung einsetzt.

Die Anwendung dieser Formel erfolgte so, daß in der Gewichts-Zeitkurve derjenige Ast[15]) gesucht wurde, dessen Winkel mit der Abszisse dem Winkel x am meisten glich. Der so gefundene Ast wurde meistens als der gesuchte Siedeast erkannt oder lag wenigstens in dessen Nähe. Die Formel hat nur dort einen praktischen Wert, wo infolge der hohen Siedepunkte der Salze keine Versuche bei höheren Drucken gemacht werden konnten, durch welche die Richtung der Liemptschen Geraden hätte festgelegt werden können. Bei diesen Substanzen ist sie ein notwendiges Hilfsmittel zur Festlegung der Geraden. Derartige Fälle liegen bei MgF_2, CaF_2, SrF_2 und BaF_2 vor.

Die Formel darf keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit erheben, da ihr Verkleinerungsfaktor $\frac{p}{14}$ von den Versuchsbedingungen abhängig ist, und zwar insbesondere von der Empfindlichkeit der Federwaage, der Größe und Form des Tiegelchens und der Lochgröße der Durchbohrungen seines Deckels. Alle diese Bedingungen sind während der Arbeit nicht verändert worden, so daß obiger Faktor allen Versuchen genügt.

Die folgenden einzelnen Bestimmungen mit ihren Tabellen und Diagrammen zeigen die Anwendung und Leistung der Formel genauer. Aus ihnen wird auch zu ersehen sein, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Prinzip der Formel als allgemein brauchbar bezeichnet werden kann.

Die einzelnen Bestimmungen.

Für jedes der 8 untersuchten Fluorsalze ist eine Tabelle aufgestellt. Zu den ersten fünf Spalten ist zu erläutern: Die Verdampfung unter dem Drucke p (in mm Hg) ergibt die Siedetemperatur t (in Grad C). $T = t + 273^0$ C. In der sechsten Spalte ist der aus der

[15]) Unter einem Kurvenast ist die Verbindungslinie von mindestens zwei Fixpunkten einer Kurve zu verstehen.

Liemptschen Extrapolation erhaltene Wert für den Siedepunkt der Substanz bzw. für deren Siedetemperatur bei 760 mm Hg aufgezeichnet. Die vier letzten Spalten zeigen die bei der Auswertung in Erscheinung getretenen Winkel, soweit es sich um die für niedrige Drucke erhaltenen Diagramme handelt.

Die erste dieser vier Spalten enthält die oben erwähnten maximalen Winkel und die zweite die durch die Auswertungsformel errechneten, also diejenigen, in deren Nähe die Winkel der wahren Siedeäste mit der Abszisse in der Gewichts-Zeitkurve zu suchen sind. In der dritten Spalte befinden sich die gefundenen Winkel, d. h. diejenigen, welche von den wahren Siedeästen mit der Abszisse gebildet werden. Die fünfte Spalte zeigt die Winkeldifferenzen aus der dritten und vierten.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß im allgemeinen die empirische Formel dem richtigen Ergebnisse um so näher kommt, je kleiner diese Differenzen sind. Dagegen ist eine größere Differenz noch kein Beweis dafür, daß in diesem Falle die Formel in der praktischen Anwendung weniger leistet als bei dem Auftreten einer kleineren Winkeldifferenz. Hier spricht vielmehr die Eigenart der betreffenden Kurve mit. Ein Beispiel erläutert dies:

Die Kurve a zeigt zwei fragliche Äste mit den Winkeln 12° und 15°. Der errechnete Winkel beträgt 14°. Demnach wäre also von den beiden fraglichen Ästen derjenige als wahrer Siedeast zu wählen, der mit der Abszisse den Winkel von 15° bildet. Die Differenz würde in diesem Falle 1° betragen.

Die Kurve b läßt ebenfalls zwei fragliche Äste erkennen, welche die Winkel 10° und 25° bilden. Die Formel gibt einen Winkel von 20° an; mithin wäre der Ast mit dem Winkel von 25° der gesuchte und die Winkeldifferenz 5°.

Eine einfache Betrachtung der Zahlenverhältnisse zeigt, daß hier die Wahl des wahren Siedeastes mit genau derselben Wahrscheinlichkeit von $^2/_3$ zu $^1/_3$ getroffen worden ist wie bei Kurve a, trotzdem die Winkeldifferenz um 500% ungünstiger liegt.

In beiden genannten Fällen führt die Formel zu einem eindeutigen Ergebnisse.

Insgesamt liegen 66 Diagramme bei niedrigen Drucken vor. Davon werden 4 von SrF_2 weiter unten besonders besprochen, da sie aus einem die Formel nicht berührenden Grunde unpassende Resultate ergeben. Bei den übrigen 62 Diagrammen führt die Formel in 51 Fällen, d. h. zu 82,2% zu obigem „eindeutigen" Ergebnisse. In weiteren 9 Fällen, d. h. zu 14,5% wird von 2 fraglichen Kurvenästen der entferntere als der wahre Siedeast erkannt. An obigem Beispiel erläutert, hieße dies, daß bei Kurve a der Ast mit dem Winkel 12° und bei Kurve b derjenige

mit dem Winkel 10° als wahre Siedeäste erkannt seien. Hier soll die Formel als „zweideutig" bezeichnet werden; in der zehnten Spalte der Tabellen weist das Zeichen x darauf hin. Schlechtere als „zweideutige" Ergebnisse — kurz „mehrdeutige" genannt — zeitigt die Formel nur in zwei Fällen, also zu 3,2%, d. h. es wird nunmehr keiner der beiden fraglichen Äste, sondern ein etwas weiter entfernter als wahrer Siedeast gefunden. Sollen als Beispiel wieder obige Kurven a und b dienen, so würde der Winkel des wahren Siedeastes etwas kleiner als 12° bzw. 10° oder etwas größer als 15° bzw. 25° gefunden werden. Die beiden Versuche, bei deren Diagrammauswertung nach der Formel der letztgenannte Fall eintritt, sind durch das Zeichen xx in der zehnten Spalte ersichtlich gemacht. Daß auch hier die Formel noch in die Nähe des wahren Siedeastes führt, zeigen die verhältnismäßig kleinen Winkeldifferenzen, die beidemal etwa nur 6,5° betragen.

Außer den 66 Diagrammen für niedere Drucke sind noch 35 ebensolche nach Versuchen bei höheren Drucken aufgenommen worden, die nichts Neues bieten; denn ihre Auswertung ist in der schon früher üblichen oben genannten Weise erfolgt. Ihre Daten finden sich in den Tabellen.

Die Auswertungsergebnisse von diesen 101 Gewichts-Zeit-Temperaturdiagrammen sind in 8 Druck-Temperaturdiagrammen zusammengefaßt, bei denen auf der Ordinate[16]) log. p und auf der Abszisse $\frac{1}{T} \cdot 10^6$ aufgetragen sind. Jeder Kurvenfixpunkt eines solchen Diagrammes entspricht einem Gewichts-Zeit-Temperaturdiagramm und ist der Ausdruck seines Auswertungsergebnisses.

Einem jeden der 8 untersuchten Fluorsalze kommt ein derartiges Druck-Temperaturdiagramm zu und charakterisiert seine Dampfdruckkurve. In alle 8 Diagramme ist die Extrapolation nach Liempt eingezeichnet. Die oben angegebene Auswertung nach der Formel für niedere Drucke führt zu Fixpunkten, die sich der Extrapolation in etwa derselben Annäherung anpassen, wie die Fixpunkte nach den Diagrammen für höhere Drucke (Fig. 5—12).

Ausnahmen, die bei SrF_2 und AlF_3 auftreten, haben ihren Grund nicht in der Leistung der Formel, wie dort genauer gezeigt werden wird.

Aus eben Gesagtem folgt, daß die oben genau nach Prozenten angegebene abgestufte Anwendungsweise der Formel zu befriedigenden Ergebnissen geführt hat. Es ist vielleicht durch Analogieschluß gerechtfertigt, auch für beliebige Salze und Versuchsbedingungen mit einer im Prinzip gleichen Formel ebenfalls befriedigende Ergebnisse zu er-

[16]) Die Zahlen auf den Ordinaten sind stets positiv; die kurzen Striche davor bezeichnen nur die zugehörigen Linien.

warten, wenn eine ähnlich abgestufte Anwendungsweise erfolgen würde. Die angegebenen Prozentzahlen gelten zwar nur für die in der Arbeit untersuchten Salze, würden aber bei einer Verallgemeinerung die Unterlagen für eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung sein.

Die erwähnte Abstufung ist zunächst durch die 3 oben am Beispiel erläuterten Fälle bedingt: Danach besteht eine „ein-, zwei- und mehrdeutige" Anwendung der Formel, wobei auch diese letzte ungünstigste noch in die Nähe des richtigen Ergebnisses führt. Zu erläutern bleibt nur noch, auf welche Weise die richtige Stufe von Fall zu Fall getroffen wird.

Mußte die Gerade von van Liempt nach Bestimmungen bei niederen Drucken festgelegt werden, so wurde zunächst durchweg die „eindeutige" Auswertung gebraucht. Nach ihrem Ergebnis wurden die Fixpunkte im Liemptschen Diagramm festgelegt und die Gerade so gezogen, daß sie die Mehrzahl derselben traf oder in möglichster Nähe liegen ließ. Nunmehr erfolgte eine Untersuchung der wahrscheinlichen Richtigkeit ihrer Lage mit Hilfe des Diagrammes. Nach den bisherigen Erfahrungen[17] [18]) schneiden die Liemptschen Geraden bei Salzen mit ähnlichen Temperaturverhältnissen nämlich die im Punkte $\frac{1}{T} \cdot 10^6 = 0$ errichtete Ordinate zwischen $\log \cdot p_{mm} = 8$ und $9\frac{1}{2}$.

Außer bei SrF_2 brauchte nach dieser Probe bei den untersuchten Salzen entweder gar keine oder nur eine geringe Richtungsänderung der Geraden erfolgen. Die so festgestellte Lage bildete nunmehr den Anhalt für eine etwa nötige Verlegung von Fixpunkten, die zu weit entfernt von der Geraden zu liegen kamen. Gegebenenfalls mußte für diese Punkte also ein anderer Kurvenast als Siedeast gefunden werden; damit trat die zweite oder ungünstigsten Falles dritte Art der Auswertung ein.

Lag bei Salzen die Liemptsche Gerade durch Bestimmungen bei höheren Drucken bereits fest, so war sie ohne weiteres die Richtschnur für die Abstufung in der Anwendungsart der Formel.

Die Fluorsalze werden in der Reihenfolge der Gruppen des periodischen Systems besprochen.

MgF_2: Die Einwaage im Tiegelchen betrug ungefähr 0,6 g MgF_2. Wie die geringe Größe der maximalen Winkel zeigt (Tabelle 2), fielen die Kurven infolge des geringen Molekulargewichtes verhältnismäßig flach aus, ohne jedoch undeutlich zu werden.

Auf den Diagrammen für die Drucke $p = 3{,}2$; 4,7; 61,5 und 115,8 mm sind an der Gewichts-Zeitkurve kleinere Siedevorzüge zu

[17]) O. Ruff, Z. f. Elektrochem. **30** (1924), 360.
[18]) O. Ruff u. M. Konschak, Z. f. Elektrochem. **32** (1926), 517.

erkennen. Von der Verwendung von kleinen Kohlestückchen zur Vermeidung von Siedeverzug[19]) wurde abgesehen, da sich bei Versuchen zeigte, daß bei den hier notwendigen hohen Temperaturen sich diese in der Schmelze auflösten und somit eine Beeinflussung des Siedepunktes befürchten ließen. Die Liemptsche Gerade schneidet die im Punkte $\frac{1}{T} \cdot 10^6 = 0$ errichtete Ordinate bei log. p = 8,52 (Fig. 5 und 13).

Bei Betrachtung des Diagramms fällt die abweichende Lage des Punktes bei $\frac{1}{T} \cdot 10^6 = 547$ auf. Das zugehörige Gewichts-Zeit-Temperaturdiagramm[20]) für p = 4,7 mm zeigt, daß die Auswertung hier durch Siedeverzug sehr erschwert ist. Die gestrichelte Linie stellt hier die Gewichts-Temperaturkurve dar.

CaF_2: Die Einwaage betrug ungefähr 0,8 g Substanz. Hier konnten wegen der Höhe der Siedetemperatur nur wenige Messungen bei niedrigen Drucken gemacht werden (Tabelle 3). Sehr gut liegen $^4/_5$ aller Fixpunkte der Geraden nach van Liempt angepaßt, welche die Nullordinate bei 8,48 schneidet (Fig. 6 und 13). Die Diagramme für p = 3,4; 7,4; 15,9 und 23,7 mm lassen in der Gewichts-Zeitkurve kleine Siedeverzüge erkennen.

SrF_2: Die Einwaage betrug ungefähr 1,0 g. Im Liemptschen Diagramm (Fig. 7) ist auffallend und unerklärt die abweichende Lage der 5 Punkte, die aus den Diagrammen für die Drucke p = 46,2; 46,3; 54,4; 62,4 und 71,7 mm hervorgegangen sind.

Tabelle 2. (MgF_2.)

p	t	T	log p	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	T_{760}	max. Wink.	ber. Wink.	gef. Wink.	Diff.
3,2	1496	1769	0,505	566		20,0	2,5	1,0x	1,5
4,7	1559	1832	0,672	547		23,0	3,5	4,8	1,3
20,4	1685	1958	1,309	511		28,6	9,2	3,8x	5,4
20,5	1705	1978	1,311	506		36,0	11,7	8,2x	3,5
32,2	1760	2033	1,507	492		17,0	6,9	5,8	1,1
43,0	1810	2083	1,633	480		27,0	12,6	12,0	0,6
61,5	1841	2114	1,788	473		42,0	23,6	23,3	0,3
92,5	1880	2153	1,966	464		21,0	14,4	10,6	3,8
115,8	1936	2209	2,063	453		28,0	21,4	28,0xx	6,6
760			2,880		2512 (2239° C)				

[19]) O. Ruff u. S. Mugdan, Z. f. anorg. Chem. **117** (1921), 160.
[20]) Die Gewichts-Zeit-Temperaturdiagramme mit Ausnahme der in Fig. 1—4 abgebildeten sind dem Druck nicht beigefügt.

Tabelle 3. (CaF_2.)

p	t	T	log p	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	T_{760}	max. Wink.	ber. Wink.	gef. Wink.	Diff.
3,4	1616	1889	0,531	530		26,0	3,4	2,2	1,2
7,4	1727	2000	0,869	500		26,8	5,2	3,5x	1,7
15,9	1820	2093	1,201	478		20,7	5,9	3,3	2,6
22,3	1862	2135	1,348	469		21,5	7,2	5,0	2,2
23,7	1875	2148	1,374	466		21,0	7,3	5,0x	2,3
760			2,880		2724 (2451° C)				

Tabelle 4. (SrF_2.)

p	t	T	log p	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	T_{760}	max. Wink.	ber. Wink.	gef. Wink.	Diff.
2,3	1627	1900	0,362	527		38,0	4,1	1,0	3,1
3,8	1665	1938	0,579	516		60,5	8,4	3,0	5,4
7,3	1748	2021	0,863	495		44,0	8,5	2,9	5,6
22,6	1908	2181	1,354	458		78,6	26,7	11,2	15,5
46,2	1926	2199	1,664	455		43,7	21,2	43,7x	22,5
46,3	1951	2224	1,666	449		69,3	33,7	35,0	1,3
54,4	1922	2195	1,735	456		38,0	20,0	13,8	6,2
62,4	1921	2194	1,795	456		62,7	35,4	62,7	27,3
71,7	1974	2247	1,855	445		70,2	42,4	40,0	2,4
760			2,880		2762 (2489° C)				

Eine Betrachung der Tabelle und der letztgenannten Diagramme zeigt, daß die abweichenden Ergebnisse keine Folge der Auswertung durch die Formel sind:

Bei dem Versuch mit dem Druck $p = 46{,}2$ mm wird durch die „zweideutige“ Anwendung der Formel der maximale Winkel selbst als Winkel des gesuchten Siedeastes gefunden. Auf diese Weise ist eine Einwirkung der Formel auf das Ergebnis ausgeschaltet. Gleichzeitig wird damit der höchste Siedepunkt erhalten, der bei einer Auswertung der Gewichts-Zeitkurve überhaupt in Frage kommt. Trotzdem liegt nach der Liemptschen Extrapolation die Siedetemperatur noch um etwa 65° C zu tief.

Bei dem Diagramm zu dem Druck $p = 46{,}3$ mm ist zwar die „eindeutige“ Auswertung durch die Formel angewandt, dadurch aber das Ergebnis im Sinne der Liemptschen Geraden so gut wie gar nicht verschlechtert worden; denn selbst, wenn wie bei $p = 46{,}2$ mm der maximale

Fig. 5. MgF_2 $\left(\text{flüssig bis } \frac{1}{T} \cdot 10^6 = 847\right)$

aus Tabelle 2.

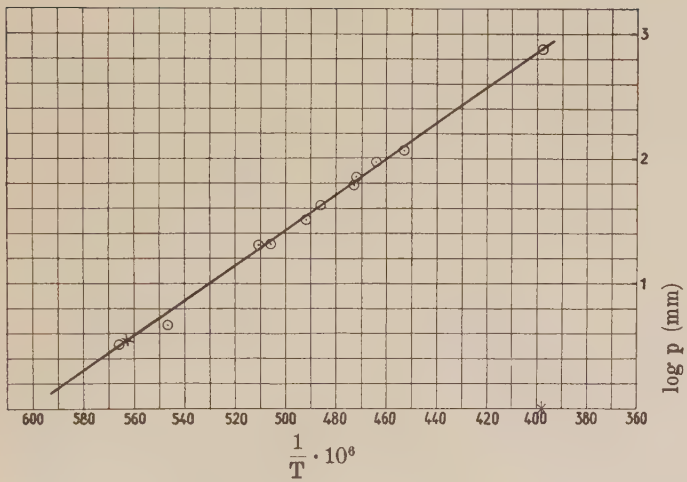


Fig. 6. CaF_2 $\left(\text{flüssig bis } \frac{1}{T} \cdot 10^6 = 598\right)$

aus Tabelle 3.

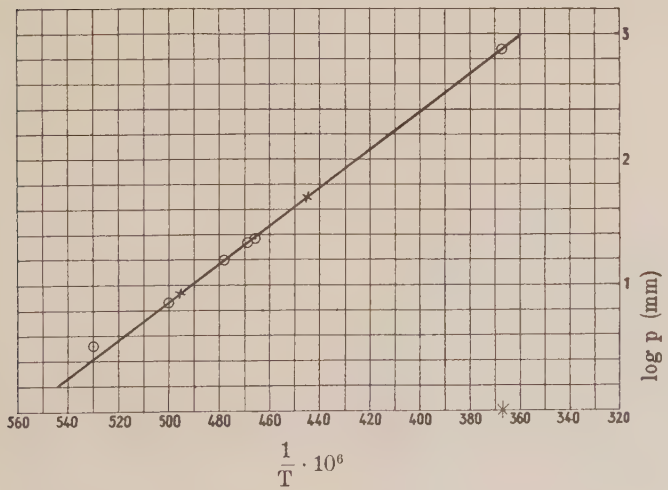
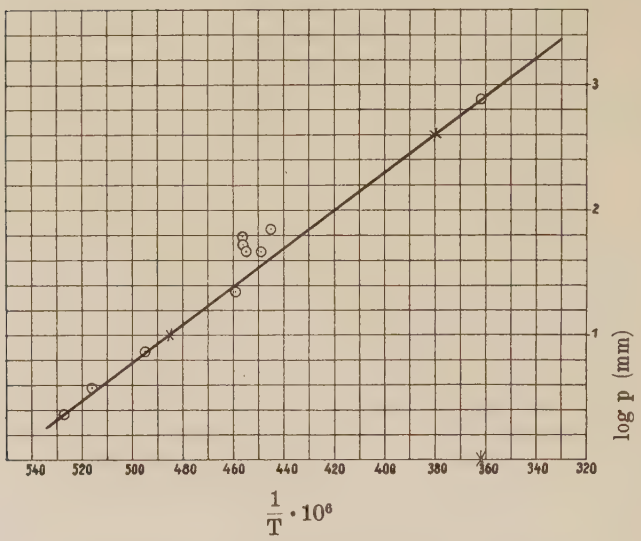


Fig. 7. SrF_2 $\left(\text{flüssig bis } \frac{1}{T} \cdot 10^6 = 840\right)$

aus Tabelle 4.



Winkel als Siedeastwinkel gebraucht worden wäre, hätte sich das Auswertungsergebnis nur um 5° verschoben und die Lage des entsprechenden Fixpunktes sich etwa nur um 1 mm der Geraden nach van Liempt genähert. Nach der Extrapolation liegt die Siedetemperatur hier um etwa 40° C zu tief.

Genau so liegt der Fall bei p = 54,4 mm. Auch hier wäre selbst durch die Anwendung des maximalen Winkels nur ein um 3° C günstigeres Ergebnis erzielt worden, während das richtige nach van Liempt um etwa 95° C höher liegen müßte.

Bei p = 62,4 mm ist durch die „eindeutige" Anwendung der Formel der maximale Winkel als Siedeastwinkel angegeben. Trotz seiner Verwendung ergibt auch hier die Auswertung eine nach der Liemptschen Extrapolation um ungefähr 116° C zu tiefe Temperatur.

Das Auswertungsergebnis des Diagramms für p = 71,7 mm liegt nach van Liempt ebenfalls viel zu tief, und zwar um etwa 85° C. Hier ist wieder die „eindeutige" Anwendung der Formel benutzt worden wie bei p = 46,3 und 54,4 mm; denn wie dort, so wäre auch hier durch die Anwendung des maximalen Winkels als Siedeastwinkel eine nur wenig

höhere Temperatur zu erreichen gewesen. Die Differenz hätte zwar hier 12° C betragen, fiele aber gegenüber einer solchen von 85° C auch nicht ins Gewicht.

Da also bei diesen 5 Diagrammen auch die höchste Temperatur, die ohne Rücksicht auf die Formel bei einer Auswertung überhaupt hätte in Frage kommen können, noch erheblich zu tief gewesen wäre, so sind die abweichenden Ergebnisse keine Belastung für die Formel. Sie sind bisher ungeklärt; denn auch die Vermutung bestätigt sich nicht, daß die 4 übrigen Fixpunkte, durch deren Lage die Liemptsche Gerade hier festgelegt worden ist, infolge falscher Auswertung nicht richtig lägen. Sollten sie die Lage der ersten 5 Punkte einigermaßen rechtfertigen, so müßten die Siedetemperaturen, aus denen sie hervorgegangen sind, viel niedriger liegen, als sie gefunden worden sind.

Das Diagramm für p = 2,3 mm zeigt indessen, daß eine niedrigere Siedetemperatur aus ihm überhaupt nicht abgelesen werden könnte, ebenso dasjenige für p = 3,8 mm.

Die Liemptsche Gerade schneidet die Nullpunktsordinate bei log. p = 8,38 (Fig. 13).

Die teilweise sehr großen Winkeldifferenzen stammen von dem fast durchweg sprunghaften Verlauf der Kurven.

BaF_2: Die Einwaage betrug ungefähr 1,0 g. Die Gerade nach van Liempt scheidet bei log. p = 8,34 (Fig. 8 und 13).

Bei den Versuchen mit p = 8,8 und 108,0 mm traten schwache Siedeverzüge auf, etwas stärkere bei denen mit p = 25,8 und 47,0 mm.

ZnF_2: Die Einwaage betrug ungefähr 1,3 g. Kleine Siedeverzüge zeigten sich bei den Drucken p = 1,9; 3,8; 26,0 und 113,2 mm. Die Liemptsche Gerade schneidet bei log. p = 8,68 (Fig. 9 u. 13).

ZdF_2: Die Einwaage war ungefähr 1,1 g. Schwache Siedeverzüge sind bemerkbar bei den Drucken p = 10,8; 43,9; 98,1 und 224,3 mm. Die Gerade nach van Liempt schneidet die Ordinate bei log. p = 8,06 (Fig. 10 u. 13).

AlF_3: Die Einwaage betrug ungefähr 0,6 g. Da AlF_3 nicht schmilzt, sondern sublimiert, ergeben sich einige Veränderungen gegenüber den anderen Salzen. Zunächst ist bei den erhaltenen Siedetemperaturen zu berücksichtigen, daß, wie O. Ruff und S. Mugdan[21]) festgestellt haben, bei allen nicht schmelzenden, sublimierenden Stoffen infolge der kleinen Berührungsfläche der Substanz mit der Tiegelwandung ein zu langsamer Temperaturausgleich stattfindet, der zur Folge hat, daß die Siedetemperaturen etwa um 20° C zu hoch gefunden werden.

---

[21]) Z. f. anorg. Chem. **117** (1921), 154.

Tabelle 5. (BaF_2.)

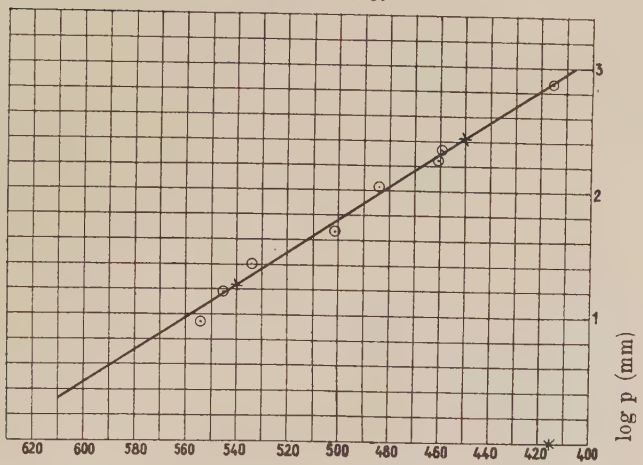
p	t	T	log p	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	T_{760}	max. Wink.	ber. Wink.	gef. Wink.	Diff.
8,8	1530	1803	0,945	554		34,3	7,3	4,0	3,3
15,3	1564	1837	1,184	545		23,0	6,4	9,2	2,8
25,8	1599	1872	1,411	534		29,0	10,5	22,8x	12,3
47,0	1725	1998	1,672	501		57,2	28,0	12,2	15,8
108,0	1797	2070	2,033	483		55,0	40,8	52,5	11,7
175,0	1900	2173	2,243	460		68,0	64,2	68,0	3,8
217,0	1905	2178	2,336	459					
760,0			2,880		2410 (2137° C)				

Tabelle 6. (ZnF_2.)

p	t	T	log p	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	T_{760}	max. Wink.	ber. Wink.	gef. Wink.	Diff.
1,9	946	1219	0,278	821		44,7	4,4	5,0	0,6
3,8	977	1250	0,579	800		56,7	7,9	7,5	0,4
8,2	1051	1324	0,913	755		54,5	11,1	9.5	1,6
23,3	1133	1406	1,367	711		47,1	16,2	11,6	4,6
26,0	1128	1401	1,415	714		60,0	21,8	19,3	2,5
28,6	1152	1425	1,456	702		51,5	19,7	15,6	4,1
31,9	1149	1422	1,504	703		53,0	21,4	19,2	2,2
38,1	1165	1438	1,580	695		46,5	20,6	17,6	3,0
41,1	1175	1448	1,614	691		47,0	21,6	25,0	3,4
53,2	1190	1463	1,726	683		51,5	26,8	24,1	2,7
113,2	1287	1560	2,054	641		50,0	37,8	36,6	1,2
153,1	1298	1571	2,185	636		55,0	48,6	46,0	2,6
188,3	1330	1603	2,275	624		53,6	52,4	53,6	1,2
250,0	1378	1651	2,398	606					
303,2	1398	1671	2,482	598					
350,8	1392	1665	2,545	601					
403,7	1421	1694	2,606	590					
447,6	1389	1662	2,651	602					
466,3	1403	1676	2,669	597					
496,3	1444	1717	2,696	582					
751,6	1460	1733	2,876	577					
757,9	1474	1747	2,879	572					
760			2,880		1760 (1487° C)				

Fig. 8. BaF_2 (flüssig bis $\frac{1}{T} \cdot 10^6 = 644$)

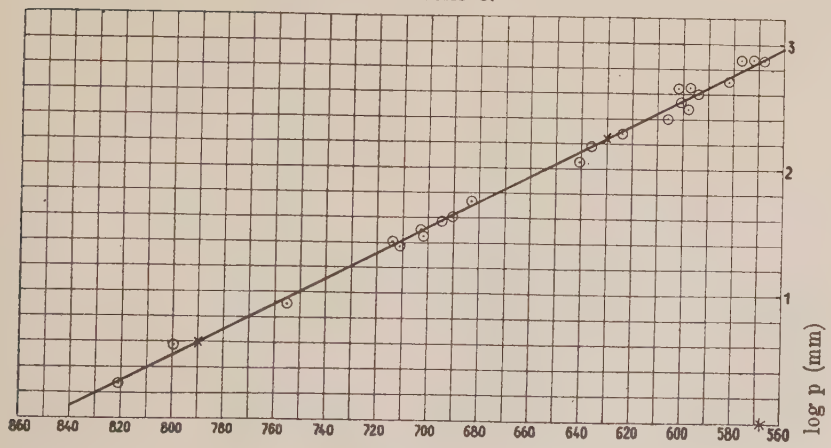
aus Tabelle 5.



$\frac{1}{T} \cdot 10^6$

Fig. 9. ZnF_2 (flüssig bis $\frac{1}{T} \cdot 10^6 = 873$)

aus Tabelle 6.



$\frac{1}{T} \cdot 10^6$

Tabelle 7. (CdF_2.)

p	t	T	log p	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	T_{760}	max. Wink.	ber. Wink.	gef. Wink.	Diff.
2,8	1107	1380	0,447	725		45,0	5,3	3,9x	1,4
7,6	1198	1471	0,880	680		43,0	8,5	7,5	1,0
10,8	1226	1499	1,033	667,5		55,0	12,9	11,8	1,1
35,4	1348	1621	1,549	617		65,0	27,6	28,1	0,5
43,9	1362	1635	1,642	612		48,4	22,8	19,0	3,8
98,1	1445	1718	1,992	582		66,8	47,3	41,1	6,2
136,2	1503	1776	2,134	563		40,0	33,3	36,0x	2,7
194,3	1578	1851	2,288	540		29,3	29,1	29,3	0,2
222,1	1577	1850	2,347	540,5					
224,3	1564	1837	2,351	544,5					
248,9	1619	1892	2,396	528,5					
299,6	1615	1888	2,477	529,5					
359,1	1640	1913	2,555	522,5					
361,1	1660	1933	2,558	517,5					
509,2	1684	1957	2,707	511					
515,7	1698	1971	2,712	507,5					
614,8	1715	1988	2,789	503					
616,8	1715	1988	2,790	503					
751,4	1743	1016	2,876	497					
760			2,880		2031 (1758° C)				

Tabelle 8. (AlF_3.)

p	t	T	log p	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	T_{760}	max. Wink.	ber. Wink.	gef. Wink.	Diff.
16,4	1098	1371	1,215	729		22,0	6,4	8,0	1,6
33,4	1123	1396	1,524	717		29,6	12,2	5,5	6,7
41,1	1100	1373	1,614	729		29,0	13,3	17,7	4,4
60,3	1144	1417	1,780	706		33,0	18,3	7,0x	11,3
76,0	1146	1419	1,881	705		32,4	20,2	18,2	2,0
130,7	1181	1454	2,116	688		38,0	30,9	38,0	7,1
137,7	1182	1455	2,139	687,5		39,4	33,0	39,4xx	6,4
186,0	1216	1489	2,269	672		33,5	32,6	33.5	0,9
254,7	1218	1491	2,406	671					
365,6	1246	1519	2,563	658					
553,9	1275	1548	2,743	646					
633,8	1279	1552	2,802	644					
657,3	1283	1556	2,818	643					
662,3	1278	1551	2,821	645					
767,0	1294	1567	2,885	638					
777,1	1289	1562	2,890	640					
760			2,880		1564 (1291° C)				

Fig. 10. CdF_2 $\left(\text{flüssig bis } \frac{1}{T} \cdot 10^6 = 728\right)$
aus Tabelle 7.

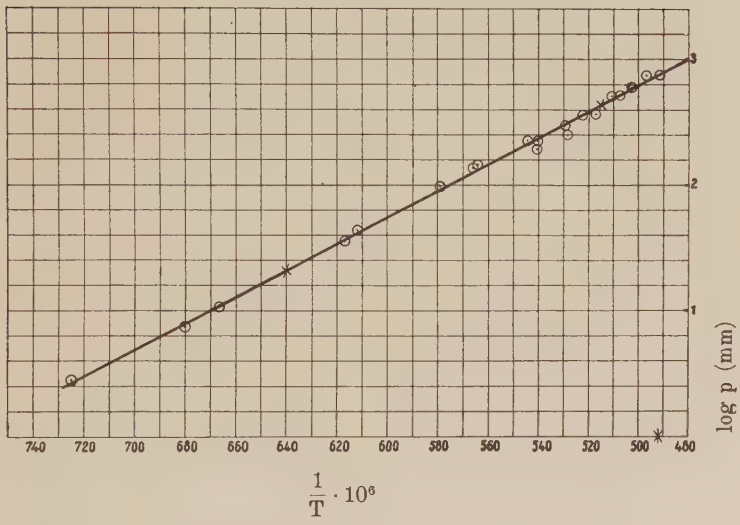
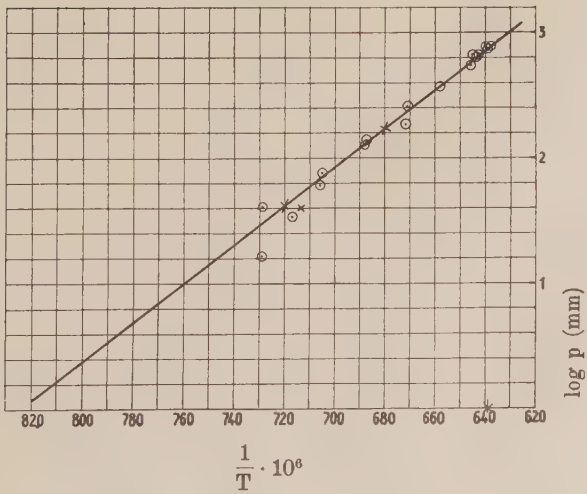


Fig. 11. AlF_3 (fest)
aus Tabelle 8.



Auffallend ist der flache Anstieg der Kurven, der allerdings auch eine Folge des geringen Molekulargewichtes ist. Die Kurven sind aber durch Anwendung eines größeren Maßstabes auf der Ordinate deutlich und gut auswertbar gemacht worden. Kleine Siedeverzüge zeigen sich bei den Drucken p = 60,3; 254,7 und 633,8 mm.

Im Liemptschen Diagramm (Fig. 11) läßt die Lage der drei untersten Punkte zu wünschen übrig. Am weitesten entfernt sich ihr letzter von der Geraden. Jedoch ist die Formel hieran schuldlos; denn es gibt in dem Diagramm, aus welchem sich dieser Fixpunkt herleitet, keinen Kurvenast, der als Siedeast ein besseres Ergebnis gezeitigt hätte, als der benutzte. Die beiden anderen fraglichen Fixpunkte liegen nicht weiter abseits, als dies gelegentlich auch bei höheren Drucken, wie z. B. beim ZnF_2, vorkommt.

Die Gerade nach van Liempt schneidet die Ordinate bei 12,80, wovon weiter unten noch die Rede sein wird (Fig. 13).

PbF_2: Die Einwaage betrug ungefähr 1,2 g. Die Kurven zeigen infolge des hohen Molekulargewichts sehr gut ausgeprägte Siedeanstiege. Die Liemptsche Gerade schneidet bei 8,64 (Fig. 12 und 13).

Besonders zu erwähnen ist, daß in einigen Fällen bei Siedebeginn ein Rückgang der Temperatur bis 7° C bemerkbar wurde, der ein Zurückbiegen der Kurven veranlaßte. Man könnte vermuten, daß es sich hier um fehlerhafte Temperaturablesungen infolge Verdunkelung durch Dämpfe der Substanz handele, die in das Schauloch geraten seien. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu; denn in diesem Falle würde die Störungserscheinung eine viel stärkere und unregelmäßigere sein; sie müßte im weiteren Verlaufe des Siedens mehr oder weniger große Verstärkungen zeigen, da beliebig oft weitere Dampfmengen sich den ersteren zugesellen könnten. Derartige Fälle kamen bei anderen Salzen zwar vor, aber nur selten, und machten die Temperaturbeobachtung und damit den Versuch unbrauchbar. Hier dagegen handelte es sich um eine Erscheinung, die mit einer gewissen Pünktlichkeit und Gemessenheit eintrat. Ähnliche Beobachtungen machte v. Wartenberg[22]). Er führte seine Messungen mit dem Thermoelement aus, so daß Beobachtungsstörungen durch Dampfentwickelung nicht in Frage kamen. Bei Siedebeginn beobachtete er Temperaturrückgänge von 10 bis 20° C und erklärte sie durch Siedeverzug. Allerdings ist das in der Schmelze steckende Thermoelement hierfür als ungleich empfindlicher anzusprechen als das Pyrometer. Aber die Größe der möglichen Temperaturrückgänge erklärt, daß diese auch auf der äußeren Tiegelwandung dem Pyrometer zugänglich werden. Unzweifelhaft handelt es sich bei den

[22]) Z. f. Elektrochem **27** (1921), 162.

eben genannten am PbF_2 wahrgenommenen Temperaturrückgängen bei Siedebeginn auch um Siedeverzüge. Diese haben zur Folge, daß der endlich erfolgende Siedebeginn von Anfang an heftig ist. Durch die plötzlich verbrauchte Verdampfungswärme macht sich der Temperaturrückgang bis zur Siedetemperatur verhältnismäßig deutlich bemerkbar, so daß er sich auch dem Pyrometer offenbart, wenn er auch eine gewisse Zeit braucht, um bis zur Außenseite der Graphithülse durchzudringen. Dafür spricht auch die Wahrnehmung, daß gerade am PbF_2 bei Siedebeginn gänzliche oder annähernde Temperaturkonstanz sich besonders deutlich ausprägte. Wenn also die Temperaturkonstanz der Schmelze mit dem Pyrometer zu erkennen ist, muß dies auch bei ihrer Abkühlung der Fall sein.

Beobachtungen von derartigen Temperaturrückgängen wurden bei den Versuchen mit den Drucken $p = 82{,}8$; 141,2; 442,8 und 637,2 mm gemacht. Bei der Auswertung wurde prinzipiell diejenige Temperatur als Siedetemperatur angesehen, bis zu welcher der Rückgang erfolgte. Zwei von den diese Erscheinung zeigenden Diagrammen, nämlich die für $p = 82{,}8$ und 141,2 mm liegen im Bereich der Auswertungsformel. In beiden wurde jedoch ohne Rücksicht auf diese die Siedetemperatur ebenso vereinfacht, wie oben gesagt, bestimmt; denn für die Formel müssen diese Fälle als Ausnahme gelten. Zufällig führt sie bei $p = 141{,}8$ mm zu derselben Siedetemperatur wie obige vereinfachte Auswertung, bei $p = 82{,}8$ mm dagegen nicht. Trotzdem muß auch in diesem Falle ihre „eindeutige" Anwendung als richtig angesehen werden, da sie offenbar zu dem wahren Siedeast führt, wie aus einer Betrachtung des Diagrammes ersichtlich ist. Daß die Gewichts-Temperaturkurve erst zu einem etwas späteren Zeitpunkte als bei Siedebeginn den Temperaturrückgang anzeigt, ist dadurch erklärlich, daß dieser einige Zeit brauchte, um durch Iridiumtiegel und Graphithülse hindurchzudringen und von dem Pyrometer erfaßt zu werden.

Die Richtigkeit dieser Auswertung zeigt die sehr befriedigende Lage der 4 fraglichen Fixpunkte in nächster Nähe der Liemptschen Geraden (Fig. 12). Übrigens liegen sämtliche Punkte sehr gut, was seinen Grund in der oben erwähnten Deutlichkeit der Gewichts-Zeit-Temperaturdiagramme haben mag. Daß die Lage der Geraden ebenfalls sehr zutreffend ist, zeigt die gute Übereinstimmung mit Dampfdruckmessungen, die von Wartenberg[23]) am PbF_2 auf statischem Wege vorgenommen hat. Er erhielt als Siedetemperatur bei 760 mm 1292° C, d. h. 7° C mehr als die Liemptsche Extrapolation in Fig. 12 angibt.

---

[23]) H. v. Wartenberg und O. Bosse, Z. f. Elektrochem. **28** (1922), 384.

Die Ergebnisse stimmen also ebensogut überein, wie die früheren Messungen an Alkalifluoriden von O. Ruff und v. Wartenberg[24]).

Tabelle 9. (PbF_2).

p	t	T	log p	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	T_{760}	max. Wink.	ber. Wink.	gef. Wink.	Diff.
39,3	1000	1273	1,594	786		63,0	28,2	19,4	8,8
45,7	1012	1285	1,660	778		57,7	27,9	26,6	1,3
58,2	1027	1300	1,765	770		66,7	36,4	24,0	12,4
70,4	1047	1320	1,847	758		65,0	39,0	42,3	3,3
82,8	1063	1336	1,918	749		66,0	42,9	47,0	4,1
105,5	1087	1360	2,023	735		62,0	45,4	41,0	4,4
120,1	1097	1370	2,079	730		72,0	56,4	61,0	4,6
141,2	1106	1379	2,150	726		71,0	60,2	61,5	1,3
230,3	1158	1431	2,362	698					
323,1	1182	1455	2,509	687,5					
442,8	1227	1500	2,646	667					
540,1	1233	1506	2,732	664					
637,2	1258	1531	2,804	653					
758,2	1287	1560	2,879	641,5					
760			2,880		1558 (1285° C)				

Rechnerische Auswertung.

Die in Tabelle 10 bzw. 19 aufgeführten Siedetemperaturen bei Atmosphärendruck der in der Arbeit untersuchten Fluoride wurden graphisch nach der Extrapolation von van Liempt[25]) ermittelt (Fig. 5—13). Diese geradlinige Extrapolation geschah unter der Annahme, daß der Gaszustand ideal und Λ mit der Temperatur nicht veränderlich sei und infolgedessen das Gesetz nach Clausius Clapeyron in der Form der Gleichung einer Geraden[26]) [27]):

$$\pi = -0{,}2184\, k_1 \cdot T_s \cdot \tau + 0{,}2184\, k_1$$

Geltung habe; hier ist:

$$\pi = \log p; \quad k_1 = \frac{\Lambda s}{T_s}; \quad \tau = \frac{1}{T} \text{ und } 0{,}2184 = \frac{0{,}4343}{1{,}988}.$$

Setzt man mit van Liempt die Troutonsche Konstante $k_1 = 21$, so geht die obige Gleichung über in:

[24]) O. Ruff, G. Schmidt und S. Mugdan, Z. f. anorg. Chem. **123** (1922), 87.
[25]) Z. f. anorg. Chem. **111** (1920), 280.
[26]) Λ = Verdampfungswärme.
[27]) Index s bedeutet: beim Sieden unter p = 760 mm Hg.

$$\pi = -4{,}59\ T_s \cdot \tau + 4{,}59,$$

so daß die in mm Hg gezeichnete Nullpunktsordinate von den sämtlichen Geraden bei $\pi = 4{,}59 + 2{,}88 = 7{,}47$ geschnitten werden müßte. Die Erfahrung[28]) hat jedoch, wie oben erwähnt, gelehrt, daß für die Schmelzflüsse der meisten Salze und Metalle die Schnittpunkte zwischen $\pi = 8—9{,}5$ liegen. Hiermit stimmen die in der Arbeit erhaltenen Ergebnisse überein (Fig. 13).

Fig. 12. PbF_2 $\left(\text{flüssig bis } \frac{1}{T} \cdot 10^6 = 887\right)$

aus Tabelle 9.

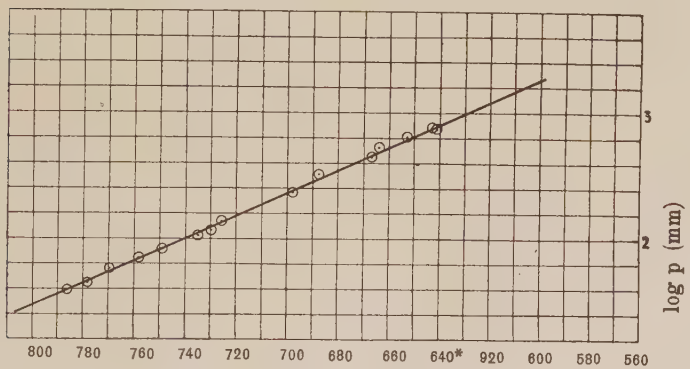
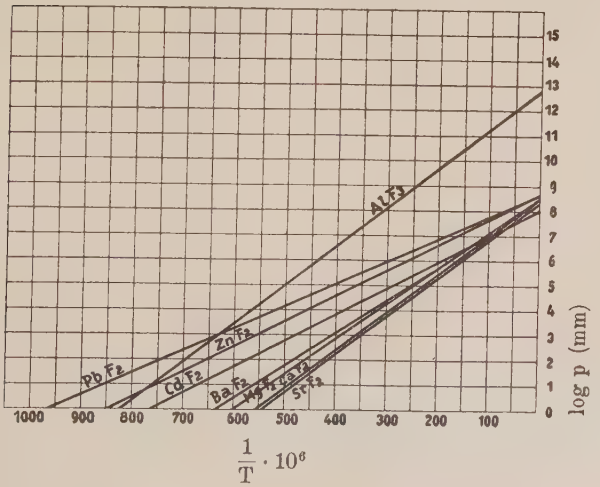


Fig. 13.



Ähnliche Betrachtungen lassen sich nach van Liempt für den Sublimationsvorgang[28a]) anstellen:

Die Gleichung nach Clausius Clapeyron gilt hier in analoger Weise. Macht man dieselben Voraussetzungen wie oben, eliminiert außerdem $\Lambda_{subl.}$ nach der beim Schmelzpunkt geltenden Beziehung:

$$\Lambda_{subl.} = \Lambda_{schm.} + \Lambda_s$$

und führt die Waldensche[28b]) Konstante $\frac{\Lambda_{schm.}}{T_{schm.}} = k_2$ ein, so erhält man auch hier die Gleichung einer Geraden:

$$\pi = -0{,}2184\ (k_2 \cdot T_{schm.} + k_1 \cdot T_s)\ \tau + 0{,}2184\ (k_1 + k_2).$$

Bei der Annahme, daß sowohl die Troutonsche als auch die Waldensche Konstante die von van Liempt angeführten Werte: $k_1 = 21$ und $k_2 = 13{,}5$ besitzen, geht obige Gleichung über in:

$$\pi = -\ (2{,}95\ T_{schm.} + 4{,}59\ T_s)\ \tau + 7{,}53.$$

Die Sublimationslinie ist demnach ebenfalls angenähert eine Gerade; und zwar schneidet diese die Nullpunktsordinate bei $\pi = 7{,}53 + 2{,}88 = 10{,}41$. Auch hier liegt der experimentell ermittelte Schnittpunkt höher. Bei AlF_3 wurde er zu 12,80 gefunden.

Analog wurde hier aus der geradlinigen Extrapolation der Sublimationspunkt bzw. -temperatur für $p = 760$ mm ermittelt und ebenso $\Lambda_{subl.}$ entsprechend Λ_s errechnet.

Zur Berechnung von Λ_s aus den Ergebnissen der geradlinigen Extrapolation konnte ohne weiteres die vereinfachte Formel von Clausius Clapeyron:

$$\text{I.}\quad \ln \frac{p_1}{p_2} = \Lambda \frac{T_1 - T_2}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

angewandt werden, da sie unter genau denselben Voraussetzungen wie die Extrapolation Geltung besitzt.

Als zweite Art zur Berechnung von Λ_s wurde die Formel von de Forcrand:

$$\text{II.}\quad \Lambda_s = T_s\ (10{,}1 \cdot \log T_s - 1{,}5 - 0{,}009\ T_s + 0{,}0000026\ T_s^2)$$

angewandt, der lediglich die durch die Extrapolation gefundene Siedetemperatur als Grundlage dient.

Ferner wurden die konventionellen chemischen Konstanten C nach der von Nernst angegebenen empirischen Beziehung:

---

[28]) O. Ruff, Z. f. Elektrochem. 30 (1924), 356; O. Ruff u. M. Konschak, Z. f. Elektrochem. 32 (1926), 517.

[28a]) Z. f. anorg. Chem. **111** (1920), 280—288.

[28b]) Z. f. Elektrochem. **14** (1908), 713.

$$C = 0{,}14\,\frac{A_s}{T_s}$$

festgestellt.

Weiter ließen sich nach Guldberg und Guye[29]) die kritischen Temperaturen berechnen[30]):

$$T_{kr.} = 1{,}55 \cdot T_s.$$

Tabelle 10.

	T_s	A_s (I)	A_s (II)	C (I)	C (II)	$T_{kr.}$	$A_{subl.}$
MgF_2	2512	64 840	66 920	3,61	3,73	3894	
CaF_2	2724	69 220	76 190	3,56	3,92	4224	
SrF_2	2762	69 300	77 940	3,51	3,95	4281	
BaF_2	2410	60 210	62 830	3,40	3,65	3736	
ZnF_2	1760	46 820	41 320	3,72	3,29	2728	
CdF_2	2031	48 290	49 430	3,33	3,41	3148	
AlF_3	1564					2424	72 410
PbF_2	1558	41 780	35 670	3,75	3,20	2415	

Endlich wurde nach der Dampfdruckregel von Dühring[31]) der „spezifische Faktor" der einzelnen untersuchten Fluorsalze ermittelt mit Ausnahme des AlF_3, da die Regel nur für schmelzende Stoffe anzuwenden ist. Sie besagt folgendes: Bezeichnet man mit T_{2a} und T_{2b} zwei zu den Drucken p_a und p_b gehörige Siedetemperaturen einer Versuchssubstanz und mit T_{1a} und T_{1b} zwei denselben Drucken entsprechende einer Vergleichssubstanz, so gilt:

$$\frac{T_{2a} - T_{2b}}{T_{1a} - T_{1b}} = q;$$

hierbei wird q der „spezifische Faktor" der Versuchssubstanz genannt; er ist eine Stoffkonstante.

Es konnte weiter von Lorenz[31]) gezeigt werden[32]), „daß die Dühringsche Dampfdruckformel in die Gleichung von Ramsey und Young übergeht, die bei entsprechender Bezeichnungsweise durch:

$$\frac{T_{2a}}{T_{1a}} = \frac{T_{2b}}{T_{1b}} + \text{konst.}\ (T_{2a} - T_{2b})$$

[29]) Jorissen, Z. f. anorg. Chem. **104** (1918), 157.

[30]) Die Ergebnisse dieser sowie vorstehender Berechnungen sind Näherungswerte und in Tabelle 10 zusammengestellt.

[31]) Z. f. anorg. Chem. **143** (1925), 336.

[32]) Wörtlich nach unter [31]) angegebener Arbeit von R. Lorenz u. W. Herz.

wiedergegeben wird, wenn man konst. = 0 setzt, was nach den Untersuchungen von Mangold, Schumann und W. Herz mit sehr großer Annäherung zutrifft; dann wird nämlich:

$$\frac{T_{2a} - T_{2b}}{T_{1a} - T_{1b}} = \frac{T_{2b}}{T_{1b}} = \text{konst.}$$

Als letzter Schritt gelang weiterhin Lorenz der Nachweis, daß der Quotient $\frac{T_{2b}}{T_{1b}}$ letzterer Gleichung mit dem q der Dühringschen Regel zusammenfällt".

Als Vergleichssubstanz diente bei Lorenz und Herz Wasser und Hexan. In den Tabellen hier wurde Wasser angeführt. Als Versuchssubstanz nahm man zunächst bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Substanzen, später auch Salzschmelzen, unter denen besonders die der Alkalihaloidsalze eingehend untersucht wurden und befriedigende Ergebnisse lieferten. Diese sind um so wertvoller, als die den Berechnungen nach Dühring zugrunde gelegten Dampfdruckkurven der Alkalihaloide einwandfrei sichergestellt sind. Zum Vergleich werden daher in Tab. 18 die Zahlen für NaCl angegeben.

In den Tabellenköpfen bedeutet: T_1 die absolute Siedetemperatur von Wasser und T_2 die der Versuchssubstanz bei dem Druck p; dieser ist in mm Hg angegeben. C_I[33]) ist das Ergebnis des Dühringschen Quotienten und C_{II} dasjenige des einfachen $\frac{T_2}{T_1}$. Die Werte für T_2 wurden aus der Liemptschen Extrapolation ermittelt.

Wie ersichtlich, sind die mit den Fluorsalzen erzielten Übereinstimmungen der Werte für C_I unter sich noch etwas besser, als bei Kochsalz. Bei C_{II} stimmen die Werte zum Teil ein wenig schlechter, als bei NaCl, sind aber auch noch sehr schön; die größte Differenz tritt bei CdF_2 auf; sie beträgt zwischen dem niedrigsten und höchsten Wert aber auch nur 0,11. Auffallend ist dagegen, daß die Werte für C_{II} bei allen in den Tabellen angeführten Fluoriden außer bei PbF_2 einen schwachen Gang zeigen, indem sich die Werte mit sinkenden Drucken ein wenig verkleinern. Bei NaCl ist dies zwar nicht zu beobachten; aber die Verfasser der unter 31 und 32 zitierten Arbeit bemerken, daß sich bei den Alkalihaloidsalzen gelegentlich schwache Gänge der Quotienten der Siedepunktdifferenzen einstellen.

Die Konstanten C_I und C_{II}, die bzw. deren Mittelwerte einander gleich sein sollten, zeigen bei den hier untersuchten Fluorsalzen mit Aus-

[33]) Im Tabellenkopf ist anstatt C_I bzw. C_{II} $Const._I$ bzw. $Const._{II}$ angegeben.

nahme des ZnF_2 zwar größere Unterschiede als beim NaCl. Jedoch sind diese in keinem Falle größer, als die auch gelegentlich bei den Alkalihaloiden in Erscheinung tretenden.

Ein Vergleich der Mittelwerte für C_I oder C_{II} der verschiedenen Salze untereinander besagt hier nicht viel; denn im allgemeinen zeigen nur die Salze mit gleichem Kation auffallende Ähnlichkeit in der Größe des „spezifischen Faktors".

Tabelle 11. (MgF_2.)

p	T_1	T_2	Quotient	Const.$_I$	$\frac{T_2}{T_1}$	Const.$_{II}$
767	373	2512			$\frac{2512}{373}$	6,74
335	352	2362	$\frac{2512-2362}{373-352}$	7,14	$\frac{2362}{352}$	6,71
206,9	340	2288	$\frac{2512-2288}{373-340}$	6,79	$\frac{2288}{340}$	6,73
133	331	2218	$\frac{2512-2218}{373-331}$	7,00	$\frac{2218}{331}$	6,70
82,5	321	2150	$\frac{2512-2150}{373-321}$	6,96	$\frac{2150}{321}$	6,70
			Mittelwert:	6,97		6,72

Tabelle 12. (CaF_2.)

p	T_1	T_2	Quotient	Const.$_I$	$\frac{T_2}{T_1}$	Const.$_{II}$
767	373	2724			$\frac{2724}{373}$	7,31
335	352	2562	$\frac{2724-2562}{373-352}$	7,72	$\frac{2562}{352}$	7,28
206,9	340	2476	$\frac{2724-2476}{373-340}$	7,52	$\frac{2476}{340}$	7,28
133	331	2399	$\frac{2724-2399}{373-331}$	7,74	$\frac{2399}{331}$	7,24
82,5	321	2324	$\frac{2724-2324}{373-321}$	7,69	$\frac{2324}{321}$	7,24
			Mittelwert:	7,67		7,27

Tabelle 13. (SrF_2.)

p	T_1	T_2	Quotient	Const.$_I$	$\frac{T_2}{T_1}$	Const.$_{II}$
767	373	2761			$\frac{2761}{373}$	7,41
335	352	2598	$\frac{2761-2598}{373-352}$	7,76	$\frac{2598}{352}$	7,41
206,9	340	2506	$\frac{2761-2506}{373-340}$	7,73	$\frac{2506}{340}$	7,37
133	331	2424	$\frac{2761-2424}{373-331}$	8,02	$\frac{2424}{331}$	7,33
82,5	321	2353	$\frac{2761-2353}{373-321}$	7,85	$\frac{2353}{321}$	7,33
			Mittelwert:	7,84		7,37

Tabelle 14. (BaF_2.)

p	T_1	T_2	Quotient	Const.$_I$	$\frac{T_2}{T_1}$	Const.$_{II}$
767	373	2410			$\frac{2410}{373}$	6,46
335	352	2261	$\frac{2410-2261}{373-352}$	7,10	$\frac{2261}{352}$	6,43
206,9	340	2188	$\frac{2410-2188}{373-340}$	6,73	$\frac{2188}{340}$	6,44
133	331	2114	$\frac{2410-2114}{373-331}$	7,04	$\frac{2114}{331}$	6,38
82,5	321	2048	$\frac{2410-2048}{373-321}$	6,96	$\frac{2048}{321}$	6,38
			Mittelwert:	6,96		6,42

Tabelle 15. (ZnF_2.)

p	T_1	T_2	Quotient	Const.$_I$	$\frac{T_2}{T_1}$	Const.$_{II}$
767	373	1761			$\frac{1761}{373}$	4,72
335	352	1661	$\frac{1761-1661}{373-352}$	4,76	$\frac{1661}{352}$	4,72
206,9	340	1608	$\frac{1761-1608}{373-340}$	4,64	$\frac{1608}{340}$	4,73
133	331	1560	$\frac{1761-1560}{373-331}$	4,79	$\frac{1560}{331}$	4,71
82,5	321	1512	$\frac{1761-1512}{373-321}$	4,79	$\frac{1512}{321}$	4,71
			Mittelwert:	4,74		4,72

Tabelle 16. (CdF_2.)

p	T_1	T_2	Quotient	Const.$_I$	$\frac{T_2}{T_1}$	Const.$_{II}$
767	373	2032			$\frac{2032}{373}$	5,45
335	352	1900	$\frac{2032-1900}{373-352}$	6,29	$\frac{1900}{352}$	5,40
206,9	340	1836	$\frac{2032-1836}{373-340}$	5,94	$\frac{1836}{340}$	5,40
133	331	1774	$\frac{2032-1774}{373-331}$	6,15	$\frac{1774}{331}$	5,36
82,5	321	1715	$\frac{2032-1715}{373-321}$	6,10	$\frac{1715}{321}$	5,34
			Mittelwert:	6,12		5,39

Tabelle 17. (PbF_2.)

p	T_1	T_2	Quotient	Const.$_I$	$\frac{T_2}{T_1}$	Const.$_{II}$
767	373	1559			$\frac{1559}{373}$	4,18
335	352	1467	$\frac{1559-1467}{373-352}$	4,38	$\frac{1467}{352}$	4,16
206,9	340	1419	$\frac{1559-1419}{373-340}$	4,24	$\frac{1419}{340}$	4,17
133	331	1376	$\frac{1559-1376}{373-331}$	4,36	$\frac{1376}{331}$	4,15
82,5	321	1334	$\frac{1559-1334}{373-321}$	4,32	$\frac{1334}{321}$	4,16
			Mittelwert:	4,32		4,16

Tabelle 18. (NaCl.)

p	T_1	T_2	Quotient	Const.$_I$	$\frac{T_2}{T_1}$	Const.$_{II}$
767	373	1703			$\frac{1703}{373}$	4,56
335	352	1604	$\frac{1703-1604}{373-352}$	4,58	$\frac{1604}{352}$	4,56
206,9	340	1571	$\frac{1703-1571}{373-340}$	4,00	$\frac{1571}{340}$	4,62
133	331	1511	$\frac{1703-1511}{373-331}$	4,50	$\frac{1511}{331}$	4,57
82,5	321	1462	$\frac{1703-1462}{373-321}$	4,59	$\frac{1462}{321}$	4,56
			Mittelwert:	4,42		4,57

Ergänzungen zu den Betrachtungen „über die Flüchtigkeit".

Die in Tabelle 19 zusammengestellten Ergebnisse der Arbeit liefern im Verein mit den ebenfalls dort aufgeführten Siedetemperaturen der Alkalifluoride nunmehr umfangreicheres neues Material für die von O. Ruff angestellten Betrachtungen „über die Flüchtigkeit"[34]). Sie ergänzen besonders das dort über die schwerflüchtigen Fluoride Gesagte. Wenn auch deren Gebiet noch wenig erforscht war, so konnte Ruff doch feststellen, daß sich der Übergang von den schwerer zu den leichter flüchtigen Fluoriden sprunghaft rechts der Linie BeF_2, AlF_3, TiF_4, SnF_4, BiF_3 vollzieht, und daß eine möglichst volle Entwicklung der durch die Gruppennummer bestimmten Valenzzahl die Flüchtigkeit begünstigt. Genannte Grenzlinie läßt die Metalle der Untergruppen rechts, fällt aber sonst mit derjenigen zusammen, die man zwischen Metallen und Metalloiden zieht.

Tabelle 19 zeigt, daß das neu hinzukommende Zahlenmaterial die schwere Flüchtigkeit links dieser Linie bestätigt. Die Tabelle ist nach den Gruppen des periodischen Systems eingeteilt; in ihrem Kopf bedeutet t die Siedetemperatur in Grad Celsius bei 760 mm Hg.

Zu einer ähnlichen Grenzlinie führen die Ergebnisse aus den Arbeiten von W. Biltz und E. Rahlfs[35]). Nach ihren Untersuchungen, die allerdings auf einem ganz anderen Gebiete liegen, bleiben zum Unterschied von der Ruffschen Grenze nur BeF_2 und TiF_4 rechts stehen. Das Feld ihrer Versuche ist die Anlagerung von Ammoniak an Fluoride; die Ergebnisse erklären sie gittertheoretisch und bringen sie auf diesem Wege mit der thermischen Widerstandsfähigkeit besonders auch der Fluoride in Übereinstimmung.

Zur näheren Erläuterung hierfür läßt sich ihrer Arbeit folgendes entnehmen: Die Armut an Verbindungen, in denen eine Anlagerung des Ammoniaks an das Kation und somit sein Eindringen in das Molekül anzunehmen ist, erklärt sich zwar aus dem kleinen Molekularvolumen und der daher größeren Dehnungsnotwendigkeit des Fluoridgitters; aber die Deutung der Entstehung derartiger Verbindungen erscheint noch unsicher. Dagegen ist die zwischenmolekulare Einlagerung von Ammoniak von der Größe des die Moleküle zusammenhaltenden Gitterenergieanteils abhängig. Dieser Teil der Gitterenergie ist aber abzuschätzen nach der thermischen Widerstandsfähigkeit der Substanz. Daher

---

[34]) O. Ruff, Ber. **52** (1919), 1223; Chemie des Fluors S. 100.
[35]) Z. f. anorg. Chem. **166** (1927), 351.

kommen Biltz und Rahlfs nach dem Studium von Siede- und Schmelzpunkten, sowie der Valenzzahlen in dem oben angegebenen Sinne von O. Ruff zu folgender Feststellung: „Fluoridammoniakate sind demnach bei Molekülgittern, also bei den niedrig schmelzenden Stoffen mit hohem Fluorgehalt aus der rechten Hälfte des periodischen Systems zu erwarten.“ Gleichzeitig zeigen sie sowohl an dem bereits bekannten als auch dem aus ihren Versuchsergebnissen hervorgegangenen Material, daß sich diese Erwartung im allgemeinen erfüllt. Die hohe Schmelz- und Siedetemperaturen zeigenden, typische Ionengitter darstellenden Alkalifluoride sind gegen Ammoniak resistent, ebenso die thermisch noch widerstandsfähigeren Erdalkalifluoride mit Ausnahme von BeF_2, das aber auch nur ein Molekül und nur unter besonders günstigen Bedingungen aufnimmt.

Tabelle 19.

I. Gruppe	t	II. Gruppe	t	III. Gruppe	t	IV. Gruppe	t
LiF	1670						
NaF	1705	MgF_2	2239	AlF_3	1291		
KF	1498	CaF_2	2451				
		ZnF_2	1487				
RbF	1408	SrF_2	2489				
		CdF_2	1758				
CsF	1253	BaF_2	2137				
						PbF_2	1285

Die Fluoride von B, Ti und Sb, die also ebenso wie BeF_2 bereits rechts der Grenze liegen, bilden ohne weiteres Ammoniakate. Zwischen ihnen und den resistenten Alkali- und Erdalkalifluoriden ist noch ein größeres Gebiet nicht untersucht. Jedoch zeigen die Beobachtungen an ZnF_2 und AlF_3, daß mit dem Nachlassen der thermischen Widerstandsfähigkeit (s. Tabelle 19) ein solches der Resistenz gegen Ammoniakatbildung Hand in Hand zu gehen scheint; denn bei den beiden letztgenannten Salzen ist die Gitterenergie zwar zur bedingungslosen Bindung von Ammoniak noch zu stark, jedoch schwach genug, um Gitterweitung durch Wasser und infolgedessen Bildung von Hydratamminen eintreten zu lassen.

Wasser besitzt nämlich bei seinem hohen Dipolmoment eine spezifische Affinität und besonders große Kraft zur Überwindung der Gitterenergie. Nach Aufnahme der ersten Moleküle ist das Gitter geweitet und seine Energie geschwächt, so daß die Aufnahme weiterer Moleküle erleichtert ist. Auf diese Weise kann im obigen Falle nach der Bindung von Wasser auch noch eine solche von Ammoniak erfolgen.

In seinen Betrachtungen „über die Flüchtigkeit" zeigt Ruff ferner, daß die Vermutung nahe liege, die Flüchtigkeit der Fluoride sei an einen gewissen Unterschied der Polaritäten der im Molekül vereinten Elemente gebunden derart, daß derselbe einen gewissen maximalen — etwa durch die Grenzlinie angezeigten — Betrag nicht überschreiten dürfe, ohne daß sich die Flüchtigkeit verringere. Als Beispiel[36]) dient der Unterschied in der Flüchtigkeit zwischen SiF_4 (Siedetemperatur — 90° C) und SnF_4 (Siedetemperatur + 705° C). Jedoch ließ der Mangel an genügendem Zahlenmaterial die nähere Untersuchung dieser Frage noch offen. Das nunmehr in Tabelle 19 zusammengestellte Material stellt bereits eine genügende Ergänzung dar, um wenigstens festzustellen, daß links der Grenzlinie eine weitere Vergrößerung des Unterschiedes in der Polarität nicht mehr durchweg eine Verminderung der Flüchtigkeit bedeutet.

Vergleicht man zunächst die Gruppen untereinander, so ist ersichtlich, daß PbF_2 und AlF_3, deren innermolekulare Unterschiede in der Polarität nach ihrer Stellung im periodischen System annähernd gleich sind, allerdings auch annähernd gleiche Flüchtigkeit besitzen. CdF_2 und ZnF_2, deren innermolekulare Polaritätsunterschiede größer als die von AlF_3 und PbF_2 sind, zeigen geringere Flüchtigkeit als diese und stützen somit die bisherige Annahme. Dasselbe ist der Fall bei den Erdalkalifluoriden, deren Metalle positiver als die ihrer Untergruppe Zn und Cd sind, und die gegenüber ZnF_2 und CdF_2 wiederum eine geringere Flüchtigkeit zeigen. Dagegen besitzen die Fluoride der noch positiveren Alkalimetalle eine größere Flüchtigkeit, als die der Erdalkalien.

Bei diesem Vergleiche der einzelnen Gruppen untereinander können aber für die Entscheidung obiger Frage die verschiedenen Wertigkeiten der Gruppenmetalle und infolgedessen deren verschiedene Fluorbelastung störend gewirkt haben; deshalb liegt der größere Wert in der Betrachtung der Fluoride innerhalb der einzelnen Gruppen.

CdF_2 besitzt einen größeren polaren Unterschied als ZnF_2 und zeigt kleinere Flüchtigkeit, wirkt also wieder in bestätigendem Sinne; während die untersuchten Erdalkalifluoride bei annähernder Gleichheit der Siedetemperaturen von CaF_2 und SrF_2 keine diesbezüglichen Folgerungen zulassen. Die Alkalifluoride aber zeigen mit alleiniger Ausnahme des LiF deutlich mit steigenden polaren Unterschieden zunehmende Flüchtigkeit, liefern also, wie oben so auch hier, einen Gegenbeweis gegen die von Ruff ausgesprochene Vermutung.

---

[36]) Ber. **52** (1919), 1236.

Zusammenfassung.

In Fortführung der Arbeiten von O. Ruff, Schmidt und Mugdan wurden Dampfdruckmessungen am MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2, ZnF_2, CdF_2, AlF_3 und PbF_2 ausgeführt. Die graphische Darstellungs- und Auswertungsweise erfuhr eine Vervollkommnung, indem in die bisher gebräuchliche Gewichts-Temperaturkurve eine Gewichts-Zeitkurve eingepaßt wurde.

Für die Auswertung bei niedrigen Drucken ließ sich eine einfache Formel als empirischer Behelf finden. Ferner erfolgte eine Näherungsberechnung der wichtigsten thermischen Daten der untersuchten Salze, soweit die vorhandenen Unterlagen es gestatteten. Schließlich wurde das durch die Arbeit hervorgebrachte Zahlenmaterial zur Ergänzung der Betrachtungen von O. Ruff „über die Flüchtigkeit" benutzt und dabei auf die Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Arbeiten von W. Biltz und E. Rahlfs hingewiesen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dr. E. h. O. Ruff, möchte ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen für seine stete Hilfsbereitschaft und sein freundliches Wohlwollen, mit dem er mir jederzeit begegnet ist.

Lebenslauf.

Ich, Werner Olbrich, wurde am 14. Februar 1896 zu Festenberg, Kreis Großwartenberg in Schlesien, als Sohn des Amtsrichters Otto Olbrich und seiner Ehefrau Gertrud geboren und in der katholischen Religion erzogen. Den ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule zu Festenberg. Im Jahre 1904 wurde mein Vater nach Breslau versetzt; hier trat ich in die Vorschule des König-Wilhelms-Gymnasiums ein, bestand im Juni 1916 auf diesem die Notreifeprüfung und ergriff in demselben Monat die Offizierslaufbahn. Seit Anfang Januar 1917 bis zum Ende des Weltkrieges stand ich an der Westfront und wurde daselbst im September 1917 zum Offizier befördert. Im Februar 1919 nahm ich meinen Abschied von der Armee und studierte an der Technischen Hochschule zu Breslau Allgemeine Wissenschaften, bis ich mich im Wintersemester 1920/21 dem Studium der Chemie zuwandte. Im Februar 1926 legte ich das Diplom-Examen ab. Darauf war ich etwa $^1/_4$ Jahr als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter bei Herrn Professor Ruff im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule angestellt und begann dann hierselbst meine Arbeiten zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs.